

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-315472

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

D 0 6 M 11/46

D 0 6 M 11/12

D 0 4 H 1/42

D 0 4 H 1/42

K

H 0 1 M 2/16

H 0 1 M 2/16

R

10/24

10/24

P

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-321107

(71) 出願人 000004008

(22) 出願日 平成10年(1998)11月11日

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(31) 優先権主張番号 特願平9-309006

(72) 発明者 奥井 良幸

三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝

(32) 優先日 平9(1997)11月11日

子繊維株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 二木 弘之

三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝

(31) 優先権主張番号 特願平10-52547

子繊維株式会社内

(32) 優先日 平10(1998)3月4日

(72) 発明者 猪野 寿一

三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

子繊維株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大野 精市

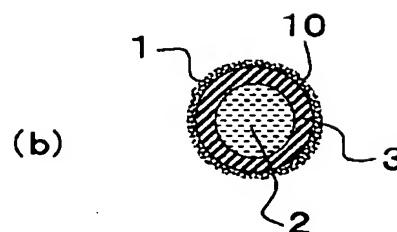
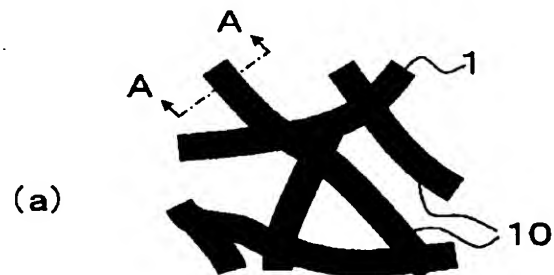
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不織布およびその製造方法、並びにそれを用いたアルカリ2次電池

(57) 【要約】

【課題】 繊維表面に無機酸化物等の微粒子からなる多孔質層を形成させることにより、微粒子が本来持つ機能を十分に発現させることのできる不織布およびその製造方法を提供する。この不織布は、フィルタや電池セパレータとして利用でき、各種利用用途において高い性能を発揮できる。

【解決手段】 不織布を構成する繊維の表面に、無機酸化物などの微粒子からなる多孔質層を形成させる。例えば、1~100nm径の酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムの微粒子と、その70%以上が10~800nm径である前記微粒子の2次凝集粒子とを溶質とし、水、有機溶剤もしくは水と有機溶剤との相溶液を溶媒とする分散液を製造し、不織布をこの分散液に浸漬し、乾燥させ、繊維表面に多孔質層を形成させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維の表面に、微粒子の集合により形成された多孔質層を具える不織布。

【請求項 2】 その比表面積が、 $0.5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 1 に記載の不織布。

【請求項 3】 前記多孔質層は、無機酸化物の微粒子からなる請求項 1 または請求項 2 に記載の不織布。

【請求項 4】 前記無機酸化物の微粒子は、酸化チタン、酸化ジルコニウムもしくはこれらの混合の微粒子である請求項 3 に記載の不織布。

【請求項 5】 前記微粒子の径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ であり、また多孔質層の厚みが 10 nm 以上かつ繊維径の $1/4$ 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の不織布。

【請求項 6】 前記多孔質層は、その重量率が $1 \sim 50$ 重量%である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の不織布。

【請求項 7】 前記繊維は、その平均径が $1 \sim 30 \text{ }\mu\text{m}$ である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の不織布。

【請求項 8】 前記繊維は、ポリアミド繊維またはポリオレフィン系繊維である請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の不織布。

【請求項 9】 前記繊維の表面は、親水基を有する請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の不織布。

【請求項 10】 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の不織布を、電池セパレータとして用いるアルカリ 2 次電池。

【請求項 11】 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 径の無機酸化物の微粒子と、その 70% 以上が $10 \sim 800 \text{ nm}$ 径である前記微粒子の 2 次凝集粒子とを溶質とし、水、有機溶剤もしくは水と有機溶剤との相溶液を溶媒とする分散液を製造し、この分散液を付着させ乾燥させることにより、繊維表面に多孔質層を形成させる不織布の製造方法。

【請求項 12】 前記分散液は、溶質が溶媒中で機械的衝撃により微粉碎され、溶質の 70% 以上が $10 \sim 500 \text{ nm}$ 径、さらに 60% 以上が $10 \sim 200 \text{ nm}$ 径にされたものである請求項 11 に記載の不織布の製造方法。

【請求項 13】 前記溶媒は、アルコール系有機溶剤またはアルコール系有機溶剤と水の相溶液である請求項 11 または請求項 12 に記載の不織布の製造方法。

【請求項 14】 前記溶質にアナターゼ型酸化チタン微粒子を含有させ、波長が 400 nm 以下である紫外線を照射する請求項 11 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の不織布の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、繊維表面に微粒子を用いて多孔質層を形成させることにより、その微粒子が本来持つ機能を効果的に発現させることのできる不織布とその不織布の製造方法に関するものであり、またその不織布を電池セパレータとして用いるアルカリ 2 次電

池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、無機酸化物などの微粒子を特定構成物の表面に付着させ、その無機酸化物が本来持つ機能を発現させる方法が提案されている。例えば、無機材料で製造された板状体に無機酸化物のゾルをコーティングし、それをゲル化させ、焼結させることにより無機酸化物皮膜を形成させたり、また有機材料シートに結着剤を使用して、無機酸化物微粒子をシート上に接着させる方法である。これらの構成物は、無機酸化物の機能である殺菌、抗菌、消臭、有機物の分解および改質などの効果を発揮し得るものである。

【0003】 この内、有機材料シートに無機酸化物を接着させる場合は、有機材料の性質上高温で無機酸化物を焼結することが難しいため、結着剤を使用することが多い。また、結着剤を使用せず無機酸化物ゾルをコーティングし、ゲル化させた後、圧力を加え、有機材料の融点近くまで加熱することによりそれを接着する方法も提唱されている。

【0004】 これら構成物において、無機酸化物による効果をより高めるためには、無機酸化物の表面積を増やす必要がある。これは、無機酸化物の表面積が増えることにより、雰囲気との接触面積が必然的に増加し、その効果が発揮され易くなるからである。無機酸化物の表面積を増やす方法として、その接着させる絶対量を増やすことが考えられる。しかし、この場合無機酸化物の接着量の増加に伴い、構成物の表面に固定される力が弱まることから、接着強度が低下するという問題が新たに発生する。一方、無機酸化物の粒子径を小さくすることにより、構成物への接着量を増やすことなくその表面積を増やすことができる。しかし、この場合は無機酸化物の微粒子が構成物の表面で薄い膜を形成してしまうため、無機酸化物の接着量を増やすことが難しく、結果としてその表面積を増やすことができない。

【0005】 これら無機酸化物を接着させた構成物は、無機酸化物による殺菌効果や有機物の分解効果を発現させてフィルタなどの環境浄化材料に応用されたり、また有機物の改質効果を発現させて親水性を高めた電池のセパレータなどに応用されている。

【0006】 これらの構成物を電池セパレータとして使用する場合は、以下のような技術が用いられている。

【0007】 電池セパレータには、以前からポリアミド繊維の不織布が主に使用されていたが、安価である反面、電池の自己放電特性を悪化させるなどの問題があり、近年では、ポリオレフィン系繊維の不織布が、主に用いられるようになってきた。

【0008】 このポリオレフィン系繊維の不織布（以下、ポリオレフィン不織布と称する）は、耐電解液性に優れており電池の長寿命化には最適であるが、表面が疎水性であるため電解液との親和性が小さい。電解液との

親和性すなわち電解液保持性は、電池セパレータの性能を左右する重要な性質である。そこで、ポリオレフィン不織布は、その表面に親水化処理、例えば界面活性剤の付与、コロナ放電もしくはプラズマ放電、親水基のグラフト重合化、化学処理（スルホン化など）などを施される。

【0009】しかし、ポリオレフィン不織布の表面に界面活性剤を付着させた場合、界面活性剤が電解液中に溶出し、電池性能が低下したり、疎水性に戻ってしまい、電解液保持性が極端に低下するなどの問題点があった。また、コロナ放電、プラズマ放電あるいはグラフト重合化を施した場合は、高温下に放置されると親水性が著しく低下する点、耐久性がない点などが問題であった。濃硫酸を用いたスルホン化などの化学処理を施した場合は、その電解液保持性はかなり改善されるが、極端な繊維の強度劣化が起こる点、処理が煩雑なため電池セパレータが高価になる点などの問題点があった。

【0010】これらの問題を解決するため、無機酸化物ゾルや粒子を構成繊維上に付着させて親水性を得るといふ以下の技術が開発されている。

【0011】特開平2-213047号公報には、粒子径が500 μm 以下の非晶質である酸化チタンもしくは水和酸化チタンを、有機結着剤などを用いて、0.1～10重量%付着させた電池セパレータが記載されている。

【0012】しかし、特開平2-213047号の電池セパレータは、ポリビニルアルコールなどの有機結着剤を使用するため、有機結着剤が電解液中に溶出し充放電を起し難くさせ、さらに酸化チタン表面に有機結着剤が付着し電池セパレータの親水性を低下させるなどの問題があった。

【0013】また、特開平8-64193号公報には、ポリオレフィン不織布に自己結合性を有するコロイド状無機酸化物粒子を含む無機酸化物ゾルを付着させた電池セパレータが記載されている。これは、ゴムロールや減圧処理で強制的に不織布の空隙部にゾルを浸透させたり、あるいは界面活性剤をゾルに添加することにより不織布との親和性を持たせ、それを熱風乾燥させゲル化させるものである。この電池セパレータの表面にはコロイド粒子による緻密な膜が形成されるだけであり、電池セパレータの電解液保持性が十分ではなかった。また、電池セパレータの表面にコロイド粒子を定着させる手段として界面活性剤の使用が提案されているが、前述のように電池性能への悪影響が問題となるので、この使用は好ましくない。

【0014】さらに、特開平9-59403号公報には、光触媒である酸化チタンをポリオレフィン系繊維の表面に付着させ紫外線を照射して、その表面を親水化させる方法が記載されている。しかし、電解液保持性としては前述の化学処理によるスルホン化と同程度であり、

必ずしも十分とはいえなかった。

【0015】一方、電池の充放電の際には、電極板が膨張収縮することが知られている。電池セパレータは、電極板の間に存在するため、電極板が膨張すると圧縮され、反対に収縮すると引き離される。すなわち、電池の充放電により電池セパレータは外力を受け、その度に保持する電解液を正極板に徐々に吸い取られる。充放電が繰返され、電池セパレータが十分な電解液を保持できなくなった場合、電池は充放電ができなくなり寿命となる。電解液保持性が低い電池セパレータは、この電解液の枯渇が容易に発生するので、これを使用した電池の寿命は短い。

【0016】近年、電池の長寿命化および大容量化の要求はますます高くなっており、電解液保持性が高くかつより薄い電池セパレータが切望されている。しかし、従来技術の繊維表面の改質技術や無機酸化物の付着技術では、これらの要求に十分応えられなかった。

【0017】以上、電池セパレータを例に説明したが、フィルタやその他の用途においても、無機酸化物微粒子の焼成が要求され、また結着剤による機能低下が発生するなど電池セパレータと同様の問題があった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術に存在する問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、繊維表面に微粒子からなる多孔質層を形成させることにより、比表面積および空隙率が大きく、さらに微粒子が本来持つ機能を十分に発現し得る不織布とその製造方法を提供することにある。さらには、電解液保持性が極めて高く、過充電時に電極で発生するガスの透過性が高い電池セパレータ、並びに高率充放電特性（大電流で充放電した場合の電池容量特性）や高温充放電特性が向上した長寿命のアルカリ2次電池を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明の不織布は、微粒子の集合により形成された多孔質層を具えるものである。

【0020】請求項2に記載の発明の不織布は、請求項1に記載の発明において、その比表面積が0.5～50 m^2/g であるものである。

【0021】請求項3に記載の発明の不織布は、請求項1または請求項2に記載の発明において、多孔質層が無機酸化物の微粒子からなるものである。

【0022】請求項4に記載の発明の不織布は、請求項3に記載の発明において、無機酸化物の微粒子が酸化チタン、酸化ジルコニウムもしくはこれらの混合の微粒子であるものである。

【0023】請求項5に記載の発明の不織布は、請求項1～4のいずれか1項に記載の発明において、微粒子の径が1～100nmであり、また多孔質層の厚みが10nm

以上かつ繊維径の $1/4$ 以下であるものである。

【0024】請求項6に記載の発明の不織布は、請求項1～5のいずれか1項に記載の発明において、多孔質層の重量率が1～50重量%であるものである。

【0025】請求項7に記載の発明の不織布は、請求項1～6のいずれか1項に記載の発明において、繊維の平均径が1～30 μm であるものである。

【0026】請求項8に記載の発明の不織布は、請求項1～7のいずれか1項に記載の発明において、繊維がポリアミド繊維またはポリオレフィン系繊維であるものである。 10

【0027】請求項9に記載の発明の不織布は、請求項1～8のいずれか1項に記載の発明において、その繊維の表面が親水基を有するものである。

【0028】請求項10に記載の発明のアルカリ2次電池は、請求項1～9のいずれか1項に記載の不織布を、電池セパレータとして用いるものである。

【0029】請求項11に記載の発明の不織布の製造方法は、1～100nm径の無機酸化物の微粒子と、その70%以上が10～800nm径である前記微粒子の2次凝集粒子とを溶質とし、水、有機溶剤もしくは水と有機溶剤との相溶液を溶媒とする分散液を製造し、この分散液を付着させ乾燥させることにより、繊維表面に多孔質層を形成させるものである。 20

【0030】請求項12に記載の発明の不織布の製造方法は、請求項11に記載の発明において、溶質が溶媒中で機械的衝撃により微粉碎され、その溶質の70%以上が10～500nm径、さらに60%以上が10～200nm径であるものである。

【0031】請求項13に記載の発明の不織布の製造方法は、請求項11または請求項12に記載の発明において、溶媒がアルコール系有機溶剤またはアルコール系有機溶剤と水の相溶液であるものである。 30

【0032】請求項14に記載の発明の繊維製品の製造方法は、請求項11～13のいずれか1項に記載の発明において、溶質にアナターゼ型酸化チタン微粒子を含有させ、波長が400nm以下である紫外線を照射するものである。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について説明する。なお、本発明において「不織布」という場合は、繊維のみの不織布ばかりでなく、その表面に微粒子の多孔質層が形成されたものも含む。 40

【0034】本発明は、不織布を構成する繊維の表面に微粒子からなる多孔質層を具えることを特徴とする。すなわち、無機酸化物などの微粒子が繊維表面で重畳的に存在することにより、多孔質層はその内部に多くの空隙を具えることになり、その比表面積が高くなる。また、微粒子同士は結合しており、多孔質層の耐衝撃度および耐久性は高い。したがって、本発明では、微粒子を不織 50

布に固定するための結着剤は必須ではなく、微粒子が本来発揮し得る機能を損なうことがない。

【0035】多孔質層を具えることにより本発明の不織布は、例えば殺菌効果を発揮するフィルタとして、また電解液保持性能に優れた電池セパレータとして、従来の製品より高い効果を発揮し得るものである。

【0036】以下、本発明の不織布を電池セパレータとして用いた場合を主題として説明する。本発明の不織布は、特開平8-64193号の発明と、繊維の表面に電解液と親和性の高い物質（以下、親水性物質と称する）を付着させる点において共通するが、多孔質層を形成させる点で異なる。

【0037】また、特開平2-213047号とは考え方において基本的に異なる。特開平2-213047号の発明は、特定の粒子径、比表面積、結晶形態を持つ酸化チタンを有機結着剤などを用いて電池セパレータに保持させ、その電解液保持性および電池性能を向上させようというものである。すなわち、繊維の表面もしくは繊維同士の間の空孔に、有機結着剤を用いて酸化チタン粒子を化学的に結合させるものである。

【0038】これに対し本発明の不織布は、親水性物質である酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムの微粒子を用いて、繊維の表面に多孔質層を形成させる点で異なる。この多孔質層は、繊維の表面の大部分を覆う様に存在するので、その凝集力（微粒子間に働く力）により繊維の表面に定着していると考えられる。すなわち、本発明の不織布は、有機結着剤もしくは界面活性剤を本質的に必要としないので、電池の充放電を阻害せず、電池性能を低下させない。また、多孔質層は、その内部に空隙を有しそこに電解液を取り込めるので、電池セパレータの電解液保持性およびガス透過性を高めることができる。

【0039】特開平8-64193号の発明は、自己結合性を有するコロイド状無機酸化物粒子を含む無機酸化物ゾルを繊維の表面に付着させ、熱風乾燥することにより無機酸化物粒子もしくは水和物粒子を繊維上に析出定着させるものである。この発明は、繊維表面に微粒子を極めて緻密に定着させ、メッキのような被膜を形成させ、電池セパレータに親水性を付与するものである。

【0040】これに対し、本発明の不織布は、上述のように繊維の表面に多孔質層を形成させる点で特開平8-64193号の発明と異なる。繊維の表面全体に親水性物質を付着させても、その親水性物質が多孔質層を形成しなければ、電池セパレータの電解液保持性は十分ではない。すなわち、特開平8-64193号の発明は、電解液保持性が不十分であった。

【0041】本発明の不織布は、その比表面積が0.5～50 m^2/g であることが好ましく、0.5～20 m^2/g であることがさらに好適である。この比表面積が0.5 m^2/g より小さい場合は、多孔質層の形成が難しくなり、ま

た微粒子の機能が十分に発現されなくなる。反対に、この比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい場合、多孔質層の厚みが厚く成り過ぎるため、繊維間の隙間が小さくなり、この隙間に定着力の低い微粒子凝集物が存在しやすくなる。本発明の不織布を電池セパレータに使用する場合には、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと、電解液の接触面積が小さ過ぎ、電池セパレータの電解液保持性が低くなる。さらに、この場合は、電解液が電極板に吸収され易くなり、電池の寿命が短くなる点も問題である。 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、電池の過充電時に正極で発生する酸素ガスのガス透過性が悪くなるため、負極での還元反応が起こり難くなり、電池の充放電性能が低くなる。なお、一層好ましい範囲は $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0042】本発明の多孔質層を形成する微粒子は、目的とする機能や使用条件により決定され、その種類や形状を特に限定されるものではない。しかし、入手容易性や多孔質層を形成する容易性などから無機酸化物が好ましい。また、本発明の不織布を電池セパレータに使用する場合には、親水性および耐アルカリ性が要求されるので、無機酸化物、親水性ポリマーまたはイオン交換樹脂の微粒子が好適である。これらの内特に酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの微粒子は、親水性、耐アルカリ性に優れ、入手し易いので好ましい。さらに、酸化チタンや酸化ジルコニウムは苛性カリ水溶液などのアルカリ電解液とのなじみが極めてよく、好適である。これらの微粒子は、それぞれ単独あるいは混合で使用されてもよい。

【0043】本発明の不織布に使用する微粒子の径は特に限定されるものではないが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ nm}$ であり、 $5 \sim 50 \text{ nm}$ がより好ましい。また、多孔質層を形成する繊維の径が極めて小さい場合には、使用する粒子径も小さいものを選択することが好ましい。この微粒子の径が 1 nm より小さい場合は、粒子製造においてコストが高くなり、実用的でない。また、多孔質層が緻密になり過ぎるため、かえって微粒子の機能が充分に発現できなくなる。さらに分散液中において凝集力が強すぎ、分散液の安定性が低下するため、均質な多孔質層が得られ難い。反対に、微粒子の径が 100 nm より大きい場合は、微粒子が繊維の表面から剥離し易くなったり、多孔質層の均質性が低下したりして、好ましくない。本発明の不織布を電池セパレータに使用する場合には、粒子径が上述の範囲より外れると多孔質層の電解液保持性が低くなるので好ましくない。

【0044】多孔質層の厚みの好ましい範囲は、 10 nm 以上、より好ましくは 20 nm 以上で、かつ繊維の径に比して $1/4$ 以下、より好ましくは $1/6$ 以下である。多孔質層の厚みは、以下の方法で測定できる。不織布を圧縮することにより、多孔質層を強制的に一部剥離させ、その剥離部分を走査型電子顕微鏡で観察する方法である。多孔質層が繊維から剥離した状態を、図3に示す。

多孔質層の厚みが 10 nm より小さい場合、多孔質層内部の空隙量が少なくなり、多孔質層としての効果が発揮できなくなる。また、この厚みが繊維径の $1/4$ より厚い場合、繊維に屈曲などの外力が加わった際に、微粒子の脱落もしくは多孔質層の剥離が起こり易くなる。本発明の不織布を電池セパレータに使用する場合には、多孔質層の厚みが 10 nm 以下であると、その内部に取り込める電解液の量が少なくなり、電解液保持性が不十分となり好ましくない。

【0045】多孔質層を形成する微粒子は、粒度分布の幅が小さいこと、すなわち粒子径が均一であることが好ましい。粒子径が不均一の場合は、繊維の表面に微粒子が均一に付着せず、多孔質層が形成され難く、微粒子の脱落が多くなる。さらに、微粒子は繊維表面に均一に付着することが好ましい。その凝集力が強くなり、繊維表面からより剥離し難くなるからである。

【0046】また、本発明の不織布を電池セパレータとする場合に、多孔質層の空隙の大きさは、重要な意味を持つことが確認された。ここで、多孔質層の空隙とは微粒子同士の隙間をいう。すなわち、多孔質層の空隙の大きさが、電極を構成する活物質の間の空隙に比べて同等もしくは小さいと、電解液が電極に吸収され難くなる。

【0047】本発明の不織布の繊維表面に形成される多孔質層の重量率は、特に限定されるものではないが、本発明の不織布の全重量に対して $1 \sim 50$ 重量%であることが好ましい。この重量率が 1 重量%より小さい場合は、多孔質層の開める割合が小さくなり、反対に、 50 重量%より大きい場合は、繊維間の隙間に多く存在して通気性が低下する。本発明の不織布を電池セパレータに使用する場合には、 $4 \sim 50$ 重量%が好ましく、より好ましくは $4 \sim 30$ 重量%である。重量率が 4 重量%以下であると電解液保持性が不十分となり、 50 重量%より多くなると、ガス透過性が悪くなる。また、クッション性が不足し、電池セパレータと電極板との密着力が小さくなり、その間に隙間ができ易くなる。そして、電極板による電解液の吸収が起こり易くなり、電池の寿命が短くなる。

【0048】本発明の不織布の繊維の種類は、その用途により決定されるべきものであり、特に限定されない。本発明の不織布を電池セパレータに使用する場合には、アルカリ性電解液を使用するため、耐アルカリ性に優れたポリアミドもしくはポリオレフィン系の繊維が好ましい。特に、電池性への悪影響が少なく、耐酸化性に優れたポリプロピレンもしくはポリエチレンが好適である。

【0049】本発明の不織布の繊維の径も上述の種類と同様に、その用途により決定されるべきものであり、特に限定されるものではないが、フィルタや電池セパレータなどに使用される不織布においては、 $0.5 \sim 30 \mu \text{ m}$ であることが好ましい。あまり太過ぎると多孔質層の剥離が多くなり好ましくない。本発明の不織布を電池セ

パレータに使用する場合には、その値が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。より望ましくは $3 \sim 15 \mu\text{m}$ である。繊維の径が $1 \mu\text{m}$ より細かい場合は、電池セパレータの空孔が小さくなり過ぎ、ガス透過性が悪くなる。反対に、 $20 \mu\text{m}$ より太い場合は、電池セパレータの比表面積が小さくなり、電池セパレータの電解液保持性が不十分となる。ガス透過性については、フラジール法(JIS L 1096)に従い測定した値で $3 \sim 100 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ が好ましく、 $5 \sim 60 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ がより好ましい。

【0050】親水性機能を必要とする場合には、親水性の微粒子で形成された多孔質層を具える不織布が適している。しかし、ポリオレフィン系繊維のように繊維表面が疎水性である場合において、さらに親水性を高める必要がある場合には、繊維の表面を親水化処理することが好ましい。多孔質層を形成させる前に繊維表面を親水化処理することにより、多孔質層が繊維表面から剥離しても親水化された繊維の表面が現れることになり、親水性の低下を最小限に押さえることができる。この親水化処理には、コロナ放電やスルホン化処理などの公知の方法が利用できる。本発明の不織布を電池セパレータに使用する場合には、特に電解液保持性が向上し、多孔質層が剥離した後も電解液保持性を高く維持することができる。さらに、繊維表面を親水化処理した場合、外力による多孔質層の脱落が起こり難くなることが確認されている。

【0051】本発明の不織布の製造方法は、特に限定されるものではないが、以下の方法が好ましい。まず、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 径の無機酸化物微粒子の2次凝集粒子を、水、有機溶剤もしくはこれらの相溶液に混入し、2次凝集粒子の粗分散液を製造する。ここで、2次凝集粒子は溶媒に混入される前に粗粉碎されてもよいし、混入後に攪拌器により粗粉碎されてもよいが、溶媒中で粗粉碎される方が粒子径が均一になり易いことからより好ましい。その後、マイクロビーズミルなどの湿式粉碎機を用いて、溶媒中で機械的衝撃を加えることにより、その70%以上が $10 \sim 800 \text{ nm}$ になるように微粉碎する。また、その70%以上が $10 \sim 500 \text{ nm}$ であることが好適であり、さらには60%以上が $10 \sim 200 \text{ nm}$ であることが望ましい。微粉碎後に、粒子径の大きい2次凝集粒子が多いと分散液の安定が悪く、多孔質層の形成が困難になり、多孔質層からの微粒子の脱落が多くなる。

【0052】分散液の溶媒は、水、有機溶剤もしくは水と有機溶剤との相溶液であることが好ましい。この相溶液における水の割合や有機溶剤の種類は使用する無機酸化物微粒子や使用する繊維の材質により異なるため限定されるものではないが、繊維および微粒子の双方と親和性があることが必要である。また、これらの溶媒は酸化物微粒子を繊維表面に定着させ、乾燥させ、多孔質層を形成させる過程の雰囲気において蒸発し易い溶媒である

ことが好ましい。具体的には、アルコール系有機溶剤またはアルコール系有機溶剤と水の相溶液であることが好適である。

【0053】また、繊維の表面が疎水性である場合は、アルコール系有機溶剤またはアルコール系有機溶剤と水の相溶液であることが好ましく、相溶液の水の割合は0~80重量%が好ましい。アルコールは、エタノール、2-プロパノールなどが好適である。水の割合があまり高くなると、繊維表面における親和性が悪くなり、微粒子を繊維表面に定着させるために、界面活性剤もしくは有機結着剤が必要になり好ましくない。対して、ガラス繊維やポリアミド繊維のような親水性である場合には、水だけでもよいが、乾燥工程などの生産性や多孔質層の形成の容易性から疎水性の時と同様の溶媒であることがより好ましい。

【0054】次に、この分散液を繊維の表面に塗布する。塗布方法は、特に限定されるものではなく、吹き付け法もしくはディッピング法などが利用できるが、多孔質層の均一性、塗布工程の環境などの点から、ディッピング法の方が好ましい。この分散液の粒子濃度は、特に限定されず、多孔質層の必要厚みや不織布の繊維径などに応じて調整される。多孔質層の厚み調整は前述の方法でも良いが、分散液の塗布回数で調整してもよい。一般的に使用する濃度は $1 \sim 200 \text{ g/L}$ である。この濃度が 1 g/L より低い場合は、1回の塗布で繊維の表面に形成される多孔質層が薄くなり過ぎるので、塗布を何度も繰り返さなければならない。反対に、 200 g/L より高い場合は、不織布の繊維径にもよるが、多孔質層の部分的な濃淡が著しくなり多孔質層が均一に形成され難くなる。また、この場合は、微粒子が繊維間の隙間を詰めてしまうこともあり、あまり好ましくない。電池セパレータに使用する場合には、 $1 \sim 100 \text{ g/L}$ 、さらには $1 \sim 60 \text{ g/L}$ 程度が好ましい。

【0055】さらに、分散液を付着させた不織布を乾燥させて、溶媒を除去し、繊維の表面に微粒子を集合させ、多孔質層を形成させる。繊維は有機繊維であっても無機繊維であってもよく、特に限定されるものではない。不織布以外の基材、例えばシートまたは板状体などに分散液を塗布することによっても多孔質層は形成されるが、僅かの外力でも剥離や微粒子の脱落が発生する。

【0056】以上のようにして形成された多孔質層は、繊維表面によく定着し、超音波洗浄を施しても殆ど剥離しない。このように微粒子が結着剤を使用せずに繊維の表面に定着できるのは、分散液中における無機酸化物微粒子と繊維表面の双方における静電的効果、無機酸化物粒子を溶媒中で微粉碎を行う際のメカノケミカル効果における微粒子表面の変化、乾燥成形過程における無機酸化物微粒子の2次凝集などが複合していることが原因であると考えられる。

【0057】また、アナターゼ型酸化チタンを含む無機

酸化物粒子を用いて製造した本発明の不織布に、400 nm以下の波長の紫外線を照射することにより、不織布の繊維表面を親水化できる。これは、酸化チタンが光触媒作用を発現し、繊維表面を改質するからである。また、多孔質層表面あるいは多孔質層内部の空隙部に有機物が存在する場合には、紫外線照射によりこれらを分解除去することができる。したがって、この不織布を電池セパレータに使用した場合には、電解液保持性の向上のみならず、付着有機物の分解による性能回復も期待できる。

【0058】本発明の不織布を電池セパレータとして使用するアルカリ2次電池は、電解液保持性が大幅に向上し、セパレータ内の電解液の枯渇を防ぐことができる。また、内部抵抗の上昇を押さえることができ、充放電によるサイクル寿命が長く、高率充放電特性（大電流で充放電した場合の電池容量特性）や高温充放電特性がよい。

【0059】特に、酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムの微粒子からなる多孔質層を具えるセパレータを用いた2次電池は、高率充放電特性が極めてよい。その理由は明確ではないが、以下のように考えられる。酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムは無機酸化物であることから、大電流を流すような高負荷が掛かる状況においても酸化分解されることがなく、親水性を保つことができるためである。また、アルカリ電解液中においてこれらの酸化物は、表面（電解液との界面）がマイナスに帯電し、その値も大きい。このため、アルカリ電解液のイオン解離度が大きくなり、その結果イオン伝導度が大きくなるためであると考えられる。

【0060】酸化チタンもしくは酸化ジルコニウムからなる多孔質層を具えるセパレータを用いた2次電池は、大電流を必要とする用途や高温で使用する場合、例えば電動工具や電気自動車などにおいて、その特性を効果的に発現できる。

【0061】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明する。まず、その特性を評価するため、その評価項目の定義および測定方法を以下に示す。

【0062】（平均繊維径）走査型電子顕微鏡を用いて繊維を1,000倍で写真撮影し、その写真における任意の100本の繊維径を測り、単純平均した値である。なお、単位は μm である。

【0063】（目付） 1m^2 当たりの不織布の重量であり、単位は g/m^2 である。なお、不織布を任意に 0.1m^2 サンプリングして、測定値を10倍することにより 1m^2 に換算した。

【0064】（厚み）不織布の任意の5箇所をマイクロメーターで測定し、その値を単純平均したものである。なお、単位は μm である。

【0065】（充填率）不織布の目付と厚みとから算出される見掛け密度 ρ を繊維の密度 ρ_0 で割った値の百分

率である。すなわち、充填率 $=\rho/\rho_0\times 100$ である。この値が高いほど、本発明の不織布は、繊維の占める割合が高くなり、空孔が少なくなることを示している。

【0066】（付着率）不織布に付着する酸化チタンもしくは酸化ジルコニウム（以下、酸化物と称する）の重量 w を、不織布の重量で割った値の百分率である。すなわち、付着率 $=（酸化物重量w）/（電池セパレータ重量）\times 100$ である。なお、本発明の不織布を任意に 0.1m^2 サンプリングし測定した。

【0067】（多孔質層の厚み）本発明の不織布を $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で圧縮し、繊維から部分的に多孔質層を剥離させた。走査型電子顕微鏡を用いて、剥離した多孔質層の断面を見て、その厚みを計測した。なお、単位は μm である。

【0068】（脱落率）本発明の不織布を任意にサンプリングして重量 a_1 を測定し、これを常温水の入ったビーカーに浸し、超音波洗浄槽（柴田科学製SU-2T）に10分間入れた。その後、この不織布を取り出し、乾燥させ重量 a_2 を測定した。このときの重量差すなわち $（a_1-a_2）$ を、酸化物重量 w で割った値の百分率が脱落率である。すなわち、脱落率 $=（a_1-a_2）/w\times 100$ である。この値が低いほど、多孔質層が繊維の表面に強固に定着しており、耐久性が高いことを示している。

【0069】（比表面積）B. E. T理論に基づく低温ガス吸着法を基本としたBET比表面積測定装置（カンタソープ QS-17 QUANTASORB社製）を用いて測定した。なお、吸着ガスには、クリプトンガスを使用した。単位は、 m^2/g である。

【0070】（通気度低下率）フラジール型試験器を用いてJIS L 1096にしたがい、不織布の通気度 b_1 と不織布の通気度 b_2 とを測定し、その差 $（b_2-b_1）$ を b_2 で割った値の百分率である。すなわち、通気度低下率 $=（b_2-b_1）/b_2\times 100$ である。この値が小さいほど、多孔質層の形成による目詰まりが少なく、不織布のガス透過性が高いことを示している。

【0071】（自然保液率） $100\times 100\text{mm}$ の不織布（重量 c_1 ）を30重量%水酸化カリウムKOH水溶液に3分間浸漬し、その後引き上げて室温で10分間釣り下げ放置し、不織布の重量 c_2 を測定した。このときのKOH水溶液の残留量を c_1 で割った値の百分率が自然保液率である。すなわち、自然保液率 $=（c_2-c_1）/c_1\times 100$ である。この値が高いほど、電池セパレータの電解液保持性が高いことを示している。

【0072】（吸取り保液率） $70\times 70\text{mm}$ の不織布（重量 d_1 ）を30重量%KOH水溶液に3分間浸漬し、2枚重ねの5A濾紙の上にこの不織布を置き、その上から2枚重ねの5A濾紙を置いた。さらに、この上に1kgの加重板を置いて1分間放置し、不織布の重量 d_2

を測定した。不織布に残留するKOH水溶液重量すなわち $(d2-d1)$ を $d1$ で割った値の百分率が吸取り保液率である。すなわち、吸取り保液率 $= (d2-d1) / d1 \times 100$ である。この値が高いほど、電池セパレータの電解液保持性が高く、電極板の膨張収縮によっても電解液が吸い取られ難いことを示している。

【0073】【実施例1】繊維径が $8\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート繊維と、鞘部が低融点変成ポリエチレンテレフタレート、芯部がポリエチレンテレフタレートからなる $15\mu\text{m}$ 径の芯鞘複合繊維とを50%：50%の配合とし、これから抄紙法により薄い不織布を製造した。この薄い不織布を2枚重ねて表面温度 115°C のカレンダーロールに通し、 $140\mu\text{m}$ の厚みに接着成形し、不織布を得た。この不織布は目付 $60\text{g}/\text{m}^2$ 、比表面積 $0.27\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0074】酸化チタン（Degussa製：P-25、平均粒子径 21nm 、ただし2次凝集している）を2-プロパノール中に混入し、ホモジナイザー（Omni製）を用いて6,000～9,000r.p.mで10分間攪拌して、酸化チタン濃度 $180\text{g}/\text{L}$ の分散液Aを製造した。そして、この分散液Aにおける平均粒子径を、遠心沈降式粒度分布測定装置（島津製作所製 SA-CP3）で測定した。その結果、分散液Aにおける平均粒子径は 800nm 程度であり、その粒度分布は 800nm 以下が50～60%、 500nm 以下が30～40%であった。

【0075】上記分散液Aを、マイクロビーズミル（WAB社製）を用いてさらに微粉碎させた。微粉碎の条件は直径 1mm の酸化ジルコニウムのビーズを使用し、5～10m/秒の周速度で10分間、回転させて微粉碎を行った。このときの平均粒子径は 120nm 程度であり、その粒度分布は $1,000\text{nm}$ 以下が90～95%、 500nm 以下が80～90%、 200nm 以下が70～80%であった。この分散液に、2-プロパノールをさらに加えて、酸化チタン濃度 $20\text{g}/\text{L}$ の分散液Bを得た。この分散液Bをディッピング槽に入れ、その後30分以内に上記不織布をディッピングし、酸化チタンを繊維の表面に付着させた。そして、常温にて乾燥させることにより、酸化チタンを繊維の表面に定着させた不織布を製造した。

【0076】この不織布の繊維表面を走査型電子顕微鏡を用い1,000～50,000倍で観察したところ、繊維の全表面を覆うような多孔質層が繊維径の異なる2種類の繊維について同じように形成されていた。この不織布の酸化チタン微粒子の付着率は6%であり、比表面積 $1.3\text{m}^2/\text{g}$ 、脱落率は2.3%であった。

【0077】本発明の不織布を電池セパレータとした例を実施例2～11、および比較例2～5に示す。

【0078】【実施例2】まず、電池セパレータの骨格となる不織布を製造する。ポリプロピレンが芯部ポリマ

ーでポリエチレンが鞘部ポリマーである $12\mu\text{m}$ 径の芯鞘複合繊維を用いて、抄紙法により薄い不織布を成形した。この薄い不織布を2枚重ねて表面温度 120°C のカレンダーロールに通し、 $150\mu\text{m}$ の厚みに接着成形し、不織布を得た。次に実施例1と同様にして分散液A、分散液Bを作製し、実施例1と同様の方法にて酸化チタンを繊維の表面に定着させ、電池セパレータを製造した。

【0079】以上の方法により製造された電池セパレータは、実施例1と同様に走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、繊維の全表面を覆うように多孔質層が形成されていた。なお、この電池セパレータの走査型電子顕微鏡写真の簡略図を図1に示す。

【0080】この電池セパレータは、目付 $55\text{g}/\text{m}^2$ 、充填率40%、付着率5重量%、多孔質層の厚み $0.1\mu\text{m}$ 、比表面積 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、電池セパレータの性質は、脱落率0.9%、通気度低下率7%、自然保液率167%、吸取り保液率16%であった。

【0081】【実施例3】～【実施例7】

実施例2において、ディッピングの回数のみを変えて、電池セパレータを製造した。したがって、各実施例の電池セパレータは、ディッピングの回数に比例して付着率が高くなる。各実施例の電池セパレータを、下記表1に示す。

【0082】【実施例8】および【実施例9】

紫外線ランプ（NEC製ブラックライト20型）から40mmの位置に、実施例4および実施例6で得た電池セパレータを置き、40分間紫外線を照射した。実施例8および実施例9の電池セパレータを、下記表1に示す。

【0083】【実施例10】実施例2の電池セパレータに、実施例8と同様の方法で紫外線を照射し、繊維の表面を親水化させた後、さらに分散液Bでディッピングして、付着率22重量%の電池セパレータを得た。この電池セパレータを、下記表1に示す。

【0084】【実施例11】実施例10の電池セパレータを用いて評価用の簡易密閉型電池を製造した。この電池の断面の簡略図を図6に示す。電池の製造方法は以下の通りである。まず、導電材としてオキシ水酸化コバルトをコーティングした水酸化ニッケル粉末に増粘剤を少量添加してペースト状とした。このペーストを発泡ニッケルに充填し乾燥させた後、 $5,000\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレス成形し、正極32とした。また、導電補助剤としてNi粉末を加えたミッシュメタル合金に、増粘剤を少量添加してペースト状にした。後は正極の場合と同様にして負極34を製造した。この正極、負極を $3\text{cm} \times 4\text{cm}$ のサイズに切断し、試験用電極とした。

【0085】つぎに、この正負両電極32、34の間に電池セパレータ33を1枚挟み込んだ。電解液として30重量%の苛性カリ水溶液1gを電池セパレータに添加した後、表面にNiメッキを施したSUS容器38、3

9でこの両電極を挟み込んだ。負極は下部SUS容器39と、正極は上部SUS容器38およびNi板31とで導電を取り、上下SUS容器38、39の間はテフロンパッキン35で絶縁した。これをボルト40で一定圧力に締め、簡易密閉型電池とした。この電池は、実際のアルカリ2次電池のセパレータの使用状況と近似している。また、負極容量は正極容量に対して約2倍とした。

【0086】この電池について定電流充放電装置を用いて充放電テストを行った。充電はどの場合も充電率0.25C(4時間で電池容量を満たすような電流値)で電池容量の120%まで充電した。放電は放電率を0.25C(4時間で容量を放出するような電流値)、0.5C(同2時間)、1.0C(同1時間)と変化させて放電した。放電容量は、電池電圧0.8Vで放電終了とした時の値を基準とした。ここで、充電率もしくは放電率とは、電池の容量を完全充電もしくは完全放電するのに必要な時間(h)の逆数であり、単位をCで表す。例えば、2時間で電池の持つすべての容量を放電する場合は、0.5Cである。\$まず、製造した簡易密閉型電池を0.25Cで10サイクル充放電を行った。その結果、正極の利用率は、ほぼ100%であり、評価可能な電池であることを確認した。そこで、放電率を0.25C、0.5C、1.0Cと変化させて高率放電における放電容量の維持率を求めた。0.25Cの容量維持率を100%とした時の0.5C、1.0Cの容量維持率を表2に示す。

【0087】【実施例12】実施例2で使用した薄い不織布を3枚重ねて表面温度120℃のカレンダーロールに通し、200μmの厚みの不織布を得た。次に、実施例1の分散液Bを用いて、酸化チタンを繊維の表面に定着させ、多孔質層を具える不織布を製造した。この不織布は、目付70g/m²、付着率6重量%、脱落率は1.2%であった。この不織布にRhodamine-6Gの水溶液(0.1重量%)を0.2ml滴下し、着色した後、紫外線を30分間照射した。この紫外線の強度は365nm波長において1mW/cm²であった。照射30分後、目視で確認したところRhodamine-6Gの赤色が消失した。

【0088】【比較例1】厚み1mmのポリプロピレンシートおよびガラス板を基材とし、これらを実施例1の分散液Bにディッピングし、溶媒を取り除き酸化チタンを基材表面に定着させた。これら基材の表面を実施例1と同様に走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、不均一な多孔質層が形成されていた。この酸化チタン微粒子の付着率はポリプロピレンシートで0.13%、ガラス板で0.08%であり、脱落率はそれぞれ51%、47%であった。

*

=====

目付	セパレータ	充填	付着	多孔質	脱落	通気度	自然	吸取り
厚み		率	率	層厚み	率	低下率	保液率	保液率

*【0089】【比較例2】実施例2と同様の方法で、目付64g/m²、厚み150μmの不織布を製造した。この不織布に、界面活性剤を0.7重量%付着させ、以下のスルホン化処理を行った。すなわち、濃度15%の発煙硫酸を40℃に保った槽の中に不織布を10分間浸漬させ、続けて濃度が低い希硫酸に順次浸漬し、最後に水洗し40℃で乾燥させた。この電池セパレータを、下記表1に示す。

【0090】【比較例3】分散液Aに2-プロパノールを加えさらに希釈し、酸化チタン濃度20g/Lの分散液Cを製造した。実施例1と同様の方法で不織布を製造し、分散液Cでディッピングし加熱乾燥させ、酸化チタンを繊維の表面に定着させた。さらに、この不織布に、実施例8と同様の方法で紫外線照射を40分間行った。この電池セパレータを、下記表1に示す。なお、この電池セパレータを走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、酸化チタンが繊維の表面に偏在し、多孔質層が形成されていなかった。この走査型電子顕微鏡写真の簡略図を、図4に示す。

【0091】【比較例4】実施例2において、分散液Bを分散液Cに変えて、電池セパレータを製造した。この電池セパレータを走査型電子顕微鏡で観察したところ、多孔質層は形成されていなかった。この電池セパレータを、下記表1に示す。

【0092】【比較例5】比較例2の電池セパレータを使い、実施例11と同様の簡易密閉型電池を製造した。この電池に実施例11と同様の試験を行い、高率充放電特性を評価した。この評価結果を実施例11で行った0.25C放電の容量を100%とし、それに対する容量比で表2に示す。

【0093】【比較例6】合成ゴム系接着剤:1521(スリーエム製)をトルエンで希釈し、その希釈液を分散液Bに加えた。この分散液に実施例12で製造した不織布と同一のものをディッピングし、酸化チタン微粒子を繊維表面に接着させ、不織布を得た。この不織布には0.6重量%の合成ゴム系接着剤が付着していた。この不織布は、目付および付着率に関して実施例12の不織布と変わらなかったが、酸化チタン微粒子の脱落率が0%であった。実施例12と同様に、Rhodamine-6Gの水溶液を滴下して着色した後、同様の紫外線照射を行った。30分間の紫外線照射の後、目視で観察したところ赤色は薄くなったがはっきりと確認できる程度であった。さらに、120分間紫外線照射を行ったが、赤色は完全には消えなかった。

【0094】

【表1】

	(10)				特開平 1 1 - 3 1 5 4 7 2					
	17						18			
	g/m ²	μ m	%	%	μ m	%	%	%	%	%
実施例 2	5 5	1 5 0	4 0	5	0. 1	0. 9	7	1 6 7	1 6	
実施例 3	5 8	1 5 1	4 2	7	0. 3	1. 5	1 3	1 7 1	2 7	
実施例 4	6 1	1 5 5	4 3	1 3	0. 7	3. 6	2 2	1 7 5	2 8	
実施例 5	6 4	1 5 7	4 5	1 7	0. 9	2. 7	2 5	1 8 1	2 9	
実施例 6	6 6	1 5 4	4 7	2 3	1. 1	3. 2	2 8	1 7 0	3 1	
実施例 7	6 9	1 5 3	5 0	2 6	1. 6	2. 9	3 2	1 6 9	4 1	
実施例 8	6 1	1 5 5	4 3	1 3	0. 8	3. 3	2 2	1 7 5	3 2	
実施例 9	6 6	1 5 4	4 7	2 3	1. 2	3. 1	2 8	1 8 1	3 4	
実施例 10	6 5	1 5 2	4 7	2 2	1. 2	1. 5	2 7	1 7 5	3 2	
比較例 2	6 4	1 5 0	4 7	—	—	—	—	1 3 2	1 2	
比較例 3	5 3	1 5 1	4 6	5	—	1 3	2 1	1 4 0	1 2	
比較例 4	5 3	1 5 0	3 9	5	—	1 4	2 1	0	0	

【0095】

* * 【表2】

放電率	実施例 1 1	比較例 5
0. 2 5 C	1 0 0 %	9 7 %
0. 5 C	9 2 %	7 9 %
1. 0 C	8 3 %	6 8 %

【0096】実施例 1 と比較例 1 とを比較することにより、基材の形状により多孔質層の定着力に大きな差があることが判る。すなわち、基材が繊維で構成されている場合は酸化チタン微粒子の脱落率が極めて少ないことから、繊維状が多孔質層の定着力を向上させる形状であると考えられる。

【0097】実施例 2 ～ 7 は、同じ不織布と同じ分散液 B とを使用し、付着率だけを変化させたものである。この結果から付着率が増加するにしたがい、自然保液率はあまり変化しないが、吸取り保液率は増加することが判る。したがって、付着率の高い電池セパレータの方が、充放電時の極板の膨張収縮によっても電解液を吸い取られ難いことが判る。

【0098】比較例 2 は従来のスルホン化処理された電池セパレータであり、比較例 3 は特開平 9 - 5 9 4 0 3 号の電池セパレータである。実施例 2 ～ 1 0 と比較例 2 および 3 とを比較することにより、本発明の電池セパレータは、電解液保持性が優れていることが判る。

【0099】また、実施例 2 ～ 1 0 は酸化チタンの脱落率が 3 % 程度であり、比較例 3、4 と比べて非常に少ないことが判る。これは、酸化チタン微粒子が繊維全面を覆うように存在するので、繊維上で微粒子が 2 次凝集し、より強固に定着したためと考えられる。

【0100】実施例 2 と比較例 3、4 とを比較することにより、酸化チタンの粒度が請求項 1 1 の範囲よりも大きくなると、繊維表面に多孔質層が形成され難くなるこ

とが判る。

【0101】実施例 2 と比較例 3、4 とを比較することにより、付着率は同じでも多孔質層が形成されることにより、通気度低下率が 1 / 3 程度になることが判る。これは、電池セパレータの空孔を酸化チタンの 2 次凝集粒子が塞いでしまうためと考えられる。

【0102】実施例 4、6 と実施例 8、9 とを比較することにより、紫外線を照射することにより、電池セパレータの吸取り保液率が高くなることが判る。これは、繊維の表面が親水化され、さらに酸化チタン微粒子表面に付着した有機溶剤が分解除去されたためと考えられる。

【0103】実施例 9 と実施例 1 0 とを比較することにより、繊維の表面を直接親水化させることで、脱落率を低下させられることが判る。実施例 1 0 は、多孔質層が形成された後に紫外線照射されるが、多孔質層の厚みが薄いので繊維表面を親水化できる。

【0104】実施例 1 1 と比較例 5 とを比較することにより、実施例 1 0 のセパレータを使用した電池の方が、従来品である比較例 2 のセパレータを使用した電池に比べて、放電率が高くなるほど容量維持率が高くなっていることが判る。このように多孔質層を有するセパレータを使用した電池は極めて高率充放電特性がよく、大電流を必要とする用途には特に適している。

【0105】実施例 1 2 と比較例 6 とを比較することにより、実施例 1 2 で製造した不織布は、微粒子の脱落率が比較例 6 の不織布に比べ少し高いが、一方紫外線照射

による色素の分解能力が極めて高いことが判る。この比較により、多孔質層の形成に結着剤を用いた場合の影響を明確にすることができる。すなわち、実施例 12 と比較例 6 の差はそのまま結着剤の存在による差であると考えることができる。これらの差の内、脱落率に関して実施例 12 の不織布に好ましくない結果が見られるが、その絶対値は低く実用上問題にならない。しかし、紫外線照射による色素の分解能力に関しては、実施例 12 の不織布は比較例 6 の不織布に比べ明らかに優れている。これは、結着剤の使用により微粒子の表面が被覆された影響であると考えられる。したがって、結着剤を用いずに多孔質層を形成させた不織布は、光触媒作用などを効果的に発揮でき、例えばフィルタとして使用した場合、殺菌、抗菌、脱臭効果などに優れた効果を発揮するものとなる。

【0106】

【発明の効果】請求項 1 に記載の発明の不織布によれば、繊維の表面に微粒子の集合により形成された多孔質層を具えているので、多孔質層の比表面積を極めて大きくすることができ、微粒子の持つ機能を十分に発現させることができる。フィルタなどに使用する場合には、雰囲気との接触面積を大きくすることができ、また通気抵抗を低減させることができる。また、電池セパレータとして使用する場合には、微粒子間の空隙に電解液が保持されることから、電解液保持性を高めることができる。

【0107】請求項 2 に記載の発明の不織布によれば、請求項 1 に記載の発明の効果に加えて、比表面積が $0.5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であるので、フィルタに使用する場合は、有機物の吸着量を向上させることができる。また、電池セパレータに使用する場合は、電解液保持性とガス透過性とを高い次元で両立させることができる。

【0108】請求項 3 に記載の発明の不織布によれば、請求項 1 または請求項 2 に記載の発明の効果に加えて、多孔質層が無機酸化物の微粒子からなるので、親水性が高く多孔質層が容易に形成される不織布を得ることができる。

【0109】請求項 4 に記載の発明の不織布によれば、請求項 3 に記載の発明の効果に加えて、多孔質層が酸化チタン、酸化ジルコニウムもしくはこれらの混合の微粒子からなるので、アルカリ性雰囲気強く、耐久性の高い不織布を容易に得ることができる。この不織布を電池セパレータに使用する場合は、電解液と親和性が良好なことから、高い電解液保持性が得られる。

【0110】請求項 5 に記載の発明の不織布によれば、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の発明の効果に加えて、微粒子の径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ であり、多孔質層の厚みが 10 nm 以上かつ繊維径の $1/4$ 以下であるので、微粒子の脱落や剥離が少なく、均質で耐久性の高い多孔質層を得ることができる。また、充分な空隙を形成させることができる。

【0111】請求項 6 に記載の発明の不織布によれば、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の発明の効果に加えて、多孔質層の重量率が $1 \sim 50 \text{ 重量\%}$ であるので、微粒子が本来持つ機能を十分に発現する多孔質層を得ることができる。

【0112】請求項 7 に記載の発明の不織布によれば、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の発明の効果に加えて、繊維の平均径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であるので、多孔質層が均一かつ容易に形成され、剥離や微粒子の脱落を少なくすることができる。この不織布を用いた電池セパレータは、電解液保持性とガス透過性とのバランスが良い。

【0113】請求項 8 に記載の発明の不織布によれば、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の発明の効果に加えて、繊維がポリアミド繊維またはポリオレフィン系繊維であるので、アルカリ性雰囲気強い繊維製品を得ることができる。この不織布を用いた電池セパレータは、電解液に対して高い耐久性を示す。

【0114】請求項 9 に記載の発明の不織布によれば、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の発明の効果に加えて、繊維の表面が親水基を有するので、多孔質層が繊維表面から剥離しても親水化された繊維の表面が現れることになり、親水性の低下を最小限に押さえることができる。電池セパレータに使用した場合には、特に電解液保持性が向上し、多孔質層が剥離した後も電解液保持性を高く維持することができる。

【0115】請求項 10 に記載の発明の不織布によれば、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の不織布を電池セパレータとして使用するの、寿命が長く、充放電特性が極めて良いアルカリ 2 次電池を得ることができる。

【0116】請求項 11 に記載の発明の不織布の製造方法によれば、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 径の無機酸化物の微粒子と、その 70% 以上が $10 \sim 800 \text{ nm}$ 径である前記微粒子の 2 次凝集粒子とを溶質とし、水、有機溶剤もしくは水と有機溶剤との相溶液を溶媒とする分散液を製造し、この分散液を付着させ乾燥させることにより、繊維表面に多孔質層を形成させるので、無機酸化物粒子が繊維の表面に均等に付着し脱落し難く、その機能を効果的に発現する不織布を容易に製造することができる。

【0117】請求項 12 に記載の発明の不織布の製造方法によれば、請求項 11 に記載の発明の効果に加えて、溶質が溶媒中で機械的衝撃により微粉砕され、その溶質の粒子径は 70% 以上が $10 \sim 500 \text{ nm}$ であり、さらに 60% 以上が $10 \sim 200 \text{ nm}$ であるので、分散液の安定性が増し、多孔質層の形成が一層容易になり、微粒子の脱落がさらに少ない不織布を得ることができる。

【0118】請求項 13 に記載の発明の不織布の製造方法によれば、請求項 11 または請求項 12 に記載の発明の効果に加えて、溶媒がアルコール系有機溶剤またはアルコール系有機溶剤と水の相溶液であるので、溶媒の除去が容易になり不織布の生産性を向上させることができ

る。また、分散液の安定化や多孔質層の状態をさらに向上させることができる。

【0 1 1 9】請求項 1 4 に記載の発明の不織布の製造方法によれば、請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の発明の効果に加えて、アナターゼ型酸化チタンを含む多孔質層を具えた不織布に、波長が 4 0 0 nm 以下である紫外線を照射するので、繊維の表面が親水基を具えた不織布を容易に製造することができる。また、多孔質層に付着した有機物が分解されることから、洗浄効果をも得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】(a) 実施例 2 の電池セパレータの走査型電子顕微鏡写真の簡略図

(b) a - a 鎖線にしたがう繊維の拡大断面図

【図 2】a - a 鎖線付近における繊維の長さ方向の拡大断面図

【図 3】繊維の表面から多孔質層が剥離した状態の簡略図

【図 4】(a) 比較例 3 の電池セパレータの走査型電子顕微鏡写真の簡略図

(b) b - b 鎖線にしたがう繊維の拡大断面図

【図 5】b - b 鎖線付近における繊維の長さ方向の拡大*

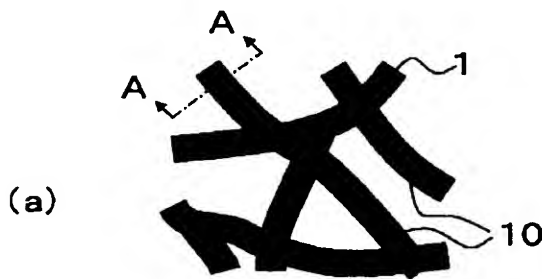
* 断面図

【図 6】実施例 1 1 および比較例 5 の簡易密閉型電池の断面簡略図

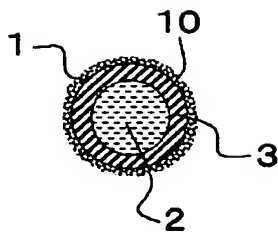
【符号の説明】

- 1 芯鞘複合繊維
- 2 芯部ポリマー
- 3 鞘部ポリマー
- 10 多孔質層
- 11 酸化チタンの 2 次凝集粒子
- 20 繊維
- 31 Ni 板
- 32 正極
- 33 電池セパレータ
- 34 負極
- 35 テフロンパッキン
- 38 上部 SUS 容器
- 39 下部 SUS 容器
- 40 ボルト
- 41 ワッシャ
- 42 正極端子
- 43 負極端子

【図 1】

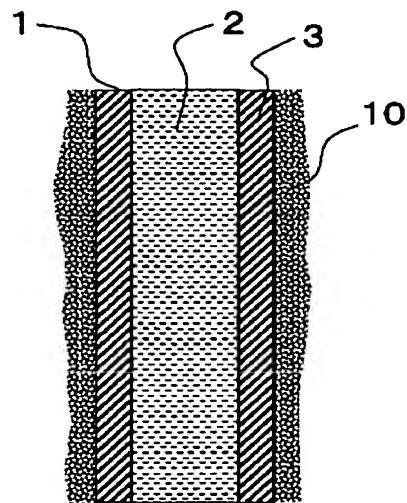


(a)

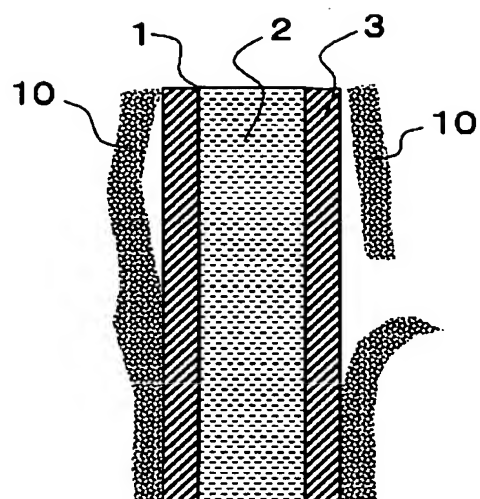


(b)

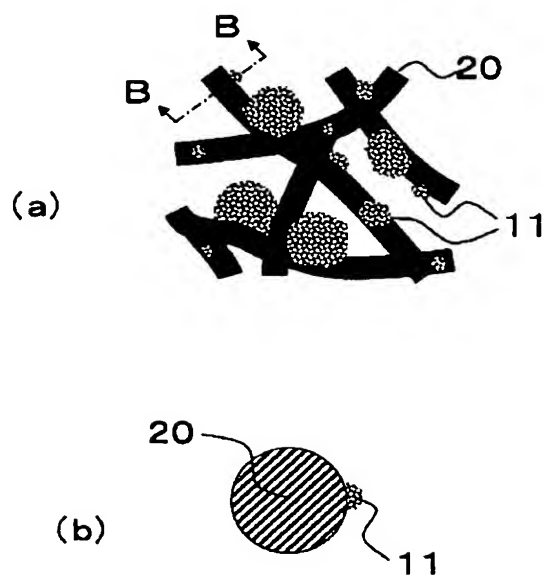
【図 2】



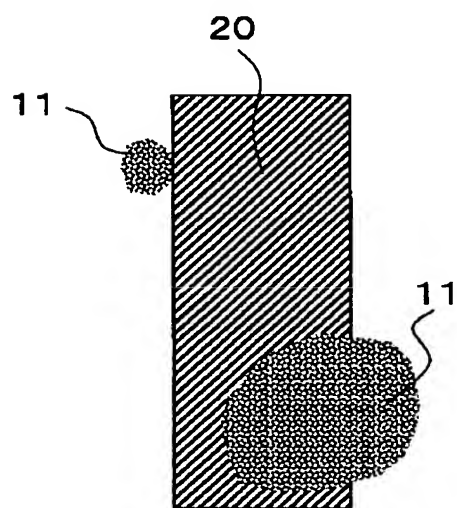
【図3】



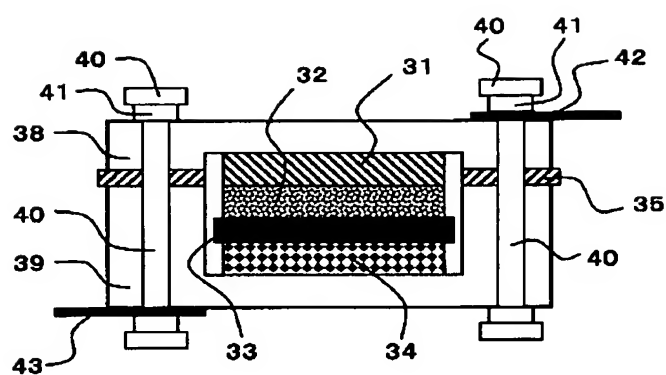
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 山岸 隆司
 三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝
 子繊維株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-315472

(43)Date of publication of application : 16.11.1999

(51)Int.Cl.

D06M 11/46

D04H 1/42

H01M 2/16

H01M 10/24

(21)Application number : 10-321107

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1998

(72)Inventor : OKUI YOSHIYUKI
FUTAKI HIROYUKI
INO JUICHI
YAMAGISHI TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 09309006
10 52547

Priority date : 11.11.1997
04.03.1998

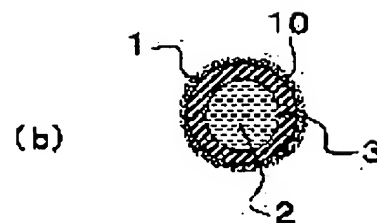
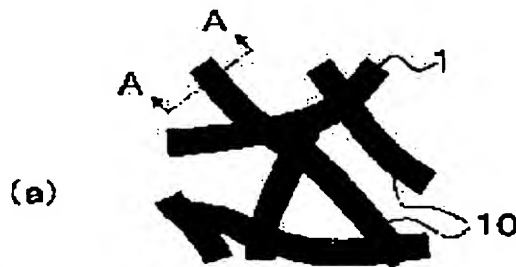
Priority country : JP
JP

(54) NONWOVEN FABRIC AND ITS PRODUCTION, AND ALKALI SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonwoven fabric by providing the surface of constituent fibers with a porous layer consisting of microparticles of inorganic oxide and the like so as to fully manifest the function inherent in the microparticles, and to provide a method for producing the above nonwoven fabric.

SOLUTION: This nonwoven fabric is obtained by providing the surface of constituent fibers 1 with a porous layer 10 consisting of microparticles of inorganic oxide and the like, more precisely, for example, the porous layer 10 is formed on the fiber surface according to the following procedure: a dispersion is first prepared using, as salute, secondary aggregate particles consisting of titanium oxide or zirconium oxide microparticles 1-100 nm in size and another kind of microparticles with ≥ 70 wt.% thereof having a size of 10-800 nm and, as solvent, water, an organic solvent or a mixture thereof; subsequently, a nonwoven fabric is immersed in the above dispersion and then dried. This nonwoven fabric is usable as a filter or battery separator, exhibiting high performance in various applications.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.06.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] The nonwoven fabric equipped with the porous layer formed of the set of a particle on the surface of fiber.
- [Claim 2] The nonwoven fabric according to claim 1 the specific surface area of whose is 0.5-50m²/g.
- [Claim 3] Said porous layer is a nonwoven fabric according to claim 1 or 2 which consists of a particle of an inorganic oxide.
- [Claim 4] The particle of said inorganic oxide is a nonwoven fabric according to claim 3 which is titanium oxide, a zirconium dioxide, or the particle of these mixing.
- [Claim 5] A nonwoven fabric given in any 1 term of claims 1-4 whose thickness of a porous layer the path of said particle is 1-100nm, and is 1/4 or less [of 10nm or more and the diameter of fiber].
- [Claim 6] Said porous layer is a nonwoven fabric given in any 1 term of claims 1-5 the rate of weight of whose is 1 - 50 % of the weight.
- [Claim 7] Said fiber is a nonwoven fabric given in any 1 term of claims 1-6 the pitch diameter of whose is 1-30 micrometers.
- [Claim 8] Said fiber is a nonwoven fabric given in any 1 term of claims 1-7 which are a polyamide fiber or a polyolefin fiber.
- [Claim 9] The front face of said fiber is a nonwoven fabric given in any 1 term of claims 1-8 which have a hydrophilic group.
- [Claim 10] The alkali rechargeable battery using a nonwoven fabric given in any 1 term of claims 1-9 as a battery separator.
- [Claim 11] The manufacture approach of a nonwoven fabric of making a porous layer forming in a fiber front face by manufacturing the dispersion liquid which make a solute the particle of the inorganic oxide of the diameter of 1-100nm, and secondary floc of said particle those 70% or more of whose is a diameter of 10-800nm, and use the compatible liquid of water, an organic solvent, or a water and an organic solvent as a solvent, making these dispersion liquid adhering, and making it drying.
- [Claim 12] Said dispersion liquid are the manufacture approach of a nonwoven fabric according to claim 11 that a solute is pulverized by the mechanical shock in a solvent, 70% or more of a solute is made into the diameter of 10-500nm, and 60 more% or more is made into the diameter of 10-200nm.
- [Claim 13] Said solvent is the manufacture approach of the nonwoven fabric according to claim 11 or 12 which is the compatible liquid of an alcoholic system organic solvent or an alcoholic system organic solvent, and water.
- [Claim 14] The manufacture approach of a nonwoven fabric given in any 1 term of claims 11-13 which said solute is made to contain an anatase mold titanium oxide particle, and irradiate the ultraviolet rays whose wavelength is 400nm or less.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the alkali rechargeable battery using [and] the nonwoven fabric as a battery separator about the manufacture approach of the nonwoven fabric which can make the function which the particle originally has discover effectively, and its nonwoven fabric by using a particle for a fiber front face and making a porous layer form in it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, particles, such as an inorganic oxide, are made to adhere to the front face of a specific structure, and the method of making the function which the inorganic oxide originally has discover is proposed. For example, it is the approach of coating with the sol of an inorganic oxide the plate manufactured with the inorganic material, making it gelling, making an inorganic oxide coat forming by making it sintering, and using a binder for an organic material sheet, and pasting up an inorganic oxide particle on a sheet. These structures can demonstrate effectiveness, such as sterilization which is the function of an inorganic oxide, antibacterial, deodorization, disassembly of the organic substance, and reforming.

[0003] Among this, since it is difficult to sinter an inorganic oxide at the property top elevated temperature of an organic material when pasting up an inorganic oxide on an organic material sheet, a binder is used in many cases. Moreover, after making an inorganic oxide sol coat and gel without a binder, a pressure is applied and the method of pasting it up is also advocated by heating to near the melting point of an organic material.

[0004] In these structures, in order to heighten the effectiveness by the inorganic oxide more, it is necessary to increase the surface area of an inorganic oxide. This is because the effectiveness becomes a touch area with an ambient atmosphere increases inevitably, and is easy to be demonstrated, when the surface area of an inorganic oxide increases. As an approach of increasing the surface area of an inorganic oxide, it is possible to increase the absolute magnitude to paste up. However, since the force fixed on the surface of a structure with the increment in the amount of adhesion of an inorganic oxide in this case becomes weaker, the problem that bond strength falls newly occurs. On the other hand, the surface area can be increased by making the particle diameter of an inorganic oxide small, without increasing the amount of adhesion to a structure. However, since the particle of an inorganic oxide forms the thin film on the surface of a structure in this case, it is difficult to increase the amount of adhesion of an inorganic oxide, and it cannot increase that surface area as a result.

[0005] It is applied to environmental purification ingredients, such as a filter, and the structure on which these inorganic oxides were pasted up is applied to the separator of the cell which was made to discover the bactericidal effect and the decomposition effectiveness of the organic substance by the inorganic oxide, was made to discover the reforming effectiveness of the organic substance, and raised the hydrophilic property etc.

[0006] The following techniques are used when using these structures as a battery separator.

[0007] Although the nonwoven fabric of a polyamide fiber was mainly used for the battery separator for some time, while it is cheap, there is a problem of worsening the self-discharge property of a cell, and the nonwoven fabric of a polyolefin fiber has mainly come to be used in recent years.

[0008] Although it excels in electrolytic-solution-proof nature and is the the best for the reinforcement of a cell, since a front face is hydrophobicity, the nonwoven fabric (a polyolefine nonwoven fabric is called hereafter) of this polyolefin fiber has small compatibility with the electrolytic solution. It is an important property which influences the engine performance of a battery separator, the compatibility, i.e., the

electrolytic-solution holdout, with the electrolytic solution. Then, hydrophilization processing, for example, grant of a surfactant, corona discharge or plasma discharge, graft-polymerization-izing of a hydrophilic group, chemical treatments (sulfonation etc.), etc. are performed to a polyolefine nonwoven fabric on the front face.

[0009] However, when a surfactant was made to adhere to the front face of a polyolefine nonwoven fabric, the surfactant was eluted in the electrolytic solution, and the cell engine performance fell, or it returned to hydrophobicity, and there was a trouble of electrolytic-solution holdout falling extremely. Moreover, when corona discharge, plasma discharge, or graft polymerization-ization was performed, and left under the elevated temperature, the point that a hydrophilic property falls remarkably, the point that there was no endurance, etc. were problems. When chemical treatments, such as sulfonation using concentrated sulfuric acid, are performed, the electrolytic-solution holdout has improved considerably, but since the point and processing in which degradation of extreme fiber on the strength takes place were complicated, there were troubles, such as a point that a battery separator becomes expensive.

[0010] In order to solve these problems, an inorganic oxide sol and a particle are made to adhere on configuration fiber, and the technique of the following referred to as acquiring a hydrophilic property is developed.

[0011] The battery separator to which the titanium oxide or hydration titanium oxide whose particle diameter is an amorphous substance 500 micrometers or less was made to adhere 0.1 to 10% of the weight using an organic binder etc. is indicated by JP,2-213047,A.

[0012] However, since organic binders, such as polyvinyl alcohol, were used for the battery separator of JP,2-213047,A, the organic binder was eluted in the electrolytic solution, it was made hard to happen charge and discharge, and the organic binder adhered to the titanium oxide front face further, and it had the problem of reducing the hydrophilic property of a battery separator.

[0013] Moreover, the battery separator which made the inorganic oxide sol containing the colloid inorganic oxide particle which has self-bonding nature adhere to a polyolefine nonwoven fabric is indicated by JP,8-64193,A. This gives compatibility with a nonwoven fabric, carries out hot air drying of it, and makes it gel by making a sol permeate the opening section of a nonwoven fabric compulsorily in a rubber covered roll or reduced pressure processing, or adding a surfactant to a sol. The precise film by the colloidal particle was only formed in the front face of this battery separator, and the electrolytic-solution holdout of a battery separator was not enough. Moreover, although use of a surfactant is proposed as a means to which a colloidal particle is fixed on the surface of a battery separator, since the bad influence to the cell engine performance poses a problem as mentioned above, this use is not desirable.

[0014] Furthermore, the titanium oxide which is a photocatalyst is made to adhere on the surface of a polyolefin fiber, ultraviolet rays are irradiated, and the approach of carrying out hydrophilization of the front face is indicated by JP,9-59403,A. However, as electrolytic-solution holdout, it is comparable as sulfonation by the above-mentioned chemical treatment, and it was not necessarily able to be said that it was enough.

[0015] On the other hand, in the case of the charge and discharge of a cell, it is known that an electrode plate will carry out expansion contraction. Since it exists between electrode plates, a battery separator will be compressed if an electrode plate expands, and when it contracts on the contrary, it is pulled apart. That is, a battery separator receives external force by the charge and discharge of a cell, and the electrolytic solution held to whenever [the] is gradually sucked up by the positive-electrode plate. When charge and discharge are repeated and it becomes impossible for a battery separator to hold sufficient electrolytic solution, as for a cell, charge and discharge become impossible, and it serves as a life. Since an exhaustion of this electrolytic solution generates easily the battery separator with low electrolytic-solution holdout, the life of the cell which used this is short.

[0016] In recent years, the demand of the reinforcement of a cell and large-capacity-izing is still higher, and it is anxious for the battery separator with it. [high and electrolytic-solution holdout and] [thinner] However, neither with the reforming technique on the front face of fiber of the conventional technique, nor the adhesion technique of an inorganic oxide, these demands were able to be met enough.

[0017] As mentioned above, although the battery separator was explained to the example, also in the application of a filter or others, baking of an inorganic oxide particle was required and there was the same problem as a battery separator -- the depression by the binder occurs.

[0018]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made paying attention to the problem which exists in such a conventional technique. By making the porous layer which consists of a particle form in a fiber front face, the place made into the purpose has specific surface area and large voidage, and is to offer

the nonwoven fabric which may fully discover the function which a particle originally has further, and its manufacture approach. Furthermore, it is in providing a battery separator with very high electrolytic-solution holdout and the high permeability of the gas which occurs with an electrode at the time of overcharge, and a list with the long lasting alkali rechargeable battery the high charge-and-discharge property (cell capacitance characteristics at the time of carrying out charge and discharge by the high current) and whose elevated-temperature charge-and-discharge property improved.

[0019]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the nonwoven fabric of invention according to claim 1 is equipped with the porous layer formed of the set of a particle.

[0020] In invention according to claim 1, the specific surface area of the nonwoven fabric of invention according to claim 2 is 0.5-50m²/g.

[0021] As for the nonwoven fabric of invention according to claim 3, a porous layer consists of a particle of an inorganic oxide in invention according to claim 1 or 2.

[0022] In invention according to claim 3, the particle of an inorganic oxide of the nonwoven fabric of invention according to claim 4 is titanium oxide, a zirconium dioxide, or a particle of these mixing.

[0023] In invention given in any 1 term of claims 1-4, the path of a particle is 1-100nm, and the thickness of a porous layer of the nonwoven fabric of invention according to claim 5 is 1/4 or less [of 10nm or more and the diameter of fiber].

[0024] In invention given in any 1 term of claims 1-5, the rate of weight of a porous layer of the nonwoven fabric of invention according to claim 6 is 1 - 50 % of the weight.

[0025] In invention given in any 1 term of claims 1-6, the pitch diameter of fiber of the nonwoven fabric of invention according to claim 7 is 1-30 micrometers.

[0026] In invention given in any 1 term of claims 1-7, the fiber of the nonwoven fabric of invention according to claim 8 is a polyamide fiber or a polyolefin fiber.

[0027] As for the nonwoven fabric of invention according to claim 9, in invention of a publication, the front face of the fiber has a hydrophilic group in any 1 term of claims 1-8.

[0028] The alkali rechargeable battery of invention according to claim 10 uses the nonwoven fabric of a publication for any 1 term of claims 1-9 as a battery separator.

[0029] The manufacture approach of the nonwoven fabric invention according to claim 11 makes a porous layer form in a fiber front face by manufacturing the dispersion liquid which make a solute the particle of the inorganic oxide of the diameter of 1-100nm, and secondary floc of said particle those 70% or more of whose is a diameter of 10-800nm, and use the compatible liquid of water, an organic solvent, or a water and an organic solvent as a solvent, making these dispersion liquid adhere, and making it dry.

[0030] In invention according to claim 11, a solute is pulverized by the mechanical shock in a solvent, 70% or more of the solute is a diameter of 10-500nm, and 60 more% or more of the manufacture approach of the nonwoven fabric invention according to claim 12 is a diameter of 10-200nm.

[0031] In invention according to claim 11 or 12, the solvent of the manufacture approach of the nonwoven fabric invention according to claim 13 is the compatible liquid of an alcoholic system organic solvent or an alcoholic system organic solvent, and water.

[0032] In invention given in any 1 term of claims 11-13, the manufacture approach of the textiles invention according to claim 14 makes a solute contain an anatase mold titanium oxide particle, and irradiates the ultraviolet rays whose wavelength is 400nm or less.

[0033]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained. In addition, when calling it a "nonwoven fabric" in this invention, not only the nonwoven fabric of only fiber but the thing by which the porous layer of a particle was formed in the front face is included.

[0034] This invention is characterized by equipping the front face of the fiber which constitutes a nonwoven fabric with the porous layer which consists of a particle. That is, when particles, such as an inorganic oxide, exist in superposition on a fiber front face, a porous layer will equip the interior with many openings, and the specific surface area becomes high. Moreover, particles are combined and whenever [impact / of a porous layer /-proof], and endurance are high. Therefore, in this invention, the binder for fixing a particle to a nonwoven fabric does not spoil the function which a particle can originally demonstrate rather than is indispensable.

[0035] The nonwoven fabric of this invention can demonstrate the effectiveness higher than the conventional product as the filter which demonstrates a bactericidal effect, and a battery separator excellent in the electrolytic-solution maintenance engine performance by having a porous layer.

[0036] Hereafter, the case where the nonwoven fabric of this invention is used as a battery separator is explained as the theme. Although the nonwoven fabric of this invention is common in the point of making the electrolytic solution and the matter with high compatibility (the hydrophilic matter being called hereafter) adhering to invention of JP,8-64193,A, and the front face of fiber, they differ in that a porous layer is made to form.

[0037] Moreover, in a view, it differs from JP,2-213047,A fundamentally. Invention of JP,2-213047,A will make titanium oxide with specific particle diameter, specific surface area, and a crystalline form hold to a battery separator using an organic binder etc., and will raise the electrolytic-solution holdout and the cell engine performance. That is, an organic binder is used for the front face of fiber, or the hole between fiber, and a titanium oxide particle is chemically combined with it.

[0038] On the other hand, the nonwoven fabrics of this invention differ in that a porous layer is made to form on the surface of fiber using the particle of the titanium oxide which is the hydrophilic matter, or a zirconium dioxide. It is thought that it has been established on the surface of fiber according to that cohesive force (force committed between particles) since this porous layer exists in the wrap in most front faces of fiber. That is, since the nonwoven fabric of this invention does not need an organic binder or a surfactant for an essential target, it does not check the charge and discharge of a cell and does not reduce the cell engine performance. Moreover, since a porous layer has an opening in the interior and can incorporate the electrolytic solution there, it can raise the electrolytic-solution holdout of a battery separator, and gas permeability.

[0039] Invention of JP,8-64193,A makes the inorganic oxide sol containing the colloid inorganic oxide particle which has self-bonding nature adhere on the surface of fiber, and carries out deposit fixing of an inorganic oxide particle or the hydrate particle on fiber by carrying out hot air drying. This invention fixes a particle to a fiber front face very precisely, makes a coat like plating form, and gives a hydrophilic property to a battery separator.

[0040] On the other hand, the nonwoven fabric of this invention differs from invention of JP,8-64193,A in that a porous layer is made to form on the surface of fiber as mentioned above. If the hydrophilic matter does not form a porous layer even if it makes the hydrophilic matter adhere on the surface of [whole] fiber, the electrolytic-solution holdout of a battery separator is not enough. That is, invention of JP,8-64193,A had inadequate electrolytic-solution holdout.

[0041] As for the nonwoven fabric of this invention, it is desirable that the specific surface area is 0.5-50m²/g, and it is still more suitable for it that it is 0.5-20m²/g. When this specific surface area is smaller than 0.5m²/g, formation of a porous layer becomes difficult and the function of a particle is no longer discovered fully. Since the thickness of a porous layer changes too much thickly on the contrary when this specific surface area is larger than 50m²/g, the clearance between fiber becomes small and the low particle aggregate of the fixing force becomes easy to exist in this clearance. If smaller than 0.5m²/g when using the nonwoven fabric of this invention for a battery separator, the touch area of the electrolytic solution will be too small, and the electrolytic-solution holdout of a battery separator will become low. Furthermore, the point that the electrolytic solution becomes is easy to be absorbed in this case in an electrode plate, and the life of a cell becomes short is also a problem. If larger than 50m²/g, since the gas permeability of the oxygen gas which occurs with a positive electrode at the time of overcharge of a cell will worsen, the reduction reaction in a negative electrode stops being able to happen easily, and the charge/discharge capability ability of a cell becomes low. In addition, the much more desirable range is 1-10m²/g.

[0042] The particle which forms the porous layer of this invention is determined by the function and service condition which are made into the purpose, and does not have especially the class or configuration limited. However, acquisition ease, the ease which forms a porous layer to an inorganic oxide is desirable. Moreover, since a hydrophilic property and alkali resistance are required when using the nonwoven fabric of this invention for a battery separator, the particle of an inorganic oxide, a hydrophilic polymer, or ion exchange resin is suitable. Since especially the particle of titanium oxide and a zirconium dioxide is excellent in a hydrophilic property and alkali resistance and easy to come to hand, it is [among these] desirable. Furthermore, titanium oxide and a zirconium dioxide have very good concordance with the alkali electrolytic solutions, such as a caustic potash water solution, and it is suitable for them. These particles may be used by respectively independent or mixing.

[0043] Although especially the path of the particle used for the nonwoven fabric of this invention is not limited, it is 1-100nm preferably, and its 5-50nm is more desirable. Moreover, when the path of the fiber which forms a porous layer is very small, it is desirable to choose what also has the small particle diameter to be used. When the path of this particle is smaller than 1nm, in particle manufacture, cost becomes high

and is not practical. Since a porous layer becomes precise too much, it becomes impossible moreover, for the function of a particle to be fully discovered on the contrary. Cohesive force is still too stronger in dispersion liquid, and since the stability of dispersion liquid falls, a homogeneous porous layer is hard to be obtained. On the contrary, when the path of a particle is larger than 100nm, that a particle tends to exfoliate from the front face of fiber, it becomes, or the homogeneity of a porous layer falls, and it is not desirable. When using the nonwoven fabric of this invention for a battery separator, since the electrolytic-solution holdout of a porous layer will become low if it separates from the range of above-mentioned [particle diameter], it is not desirable.

[0044] 10nm or more, the range where the thickness of a porous layer is desirable is 20nm or more more preferably, and is 1/6 or less more preferably 1/4 or less as compared with the path of fiber. The thickness of a porous layer can be measured by the following approaches. By compressing a nonwoven fabric, it is the approach of making a porous layer exfoliating in part compulsorily, and observing the exfoliation part with a scanning electron microscope. The condition that the porous layer exfoliated from fiber is shown in drawing 3 . When the thickness of a porous layer is smaller than 10nm, the amount of openings inside a porous layer decreases, and it becomes impossible to demonstrate the effectiveness as a porous layer. Moreover, when this thickness is thicker than one fourth of the diameters of fiber and external force, such as crookedness, joins fiber, omission of a particle or exfoliation of a porous layer becomes easy to take place. It becomes [the amount of the electrolytic solution which can be incorporated to the interior as the thickness of a porous layer is 10nm or less decreases, and / electrolytic-solution holdout] inadequate and is not desirable when using the nonwoven fabric of this invention for a battery separator.

[0045] As for the particle which forms a porous layer, it is desirable that the width of face of particle size distribution is small, i.e., particle diameter is uniform. When particle diameter is an ununiformity, a particle does not adhere to homogeneity on the surface of fiber, but a porous layer is hard to be formed, and omission of a particle increase. Furthermore, as for a particle, it is desirable to adhere to a fiber front face at homogeneity. It is because the cohesive force becomes strong and it is hard coming to exfoliate from a fiber front face.

[0046] Moreover, when the nonwoven fabric of this invention was made into a battery separator, it was checked that the magnitude of the opening of a porous layer has important semantics. Here, the opening of a porous layer means the clearance between particles. namely, the opening between the active materials with which the magnitude of the opening of a porous layer constitutes an electrode -- comparing -- an EQC -- or if small, in an electrode, the electrolytic solution will become is hard to be absorbed.

[0047] Although especially the rate of weight of the porous layer formed in the fiber front face of the nonwoven fabric of this invention is not limited, it is desirable that it is 1 - 50 % of the weight to the total weight of the nonwoven fabric of this invention. When this rate of weight is smaller than 1 % of the weight, the rate that a porous layer shuts becomes small, on the contrary, when larger than 50 % of the weight, it exists in the clearance between fiber mostly, and permeability falls. When using the nonwoven fabric of this invention for a battery separator, 4 - 50 % of the weight is desirable, and is 4 - 30 % of the weight more preferably. If the rate of weight becomes inadequate [electrolytic-solution holdout] for it to be 4 or less % of the weight and it increases more than 50 % of the weight, gas permeability will worsen. Moreover, cushioning properties run short, the adhesion force of a battery separator and an electrode plate becomes small, and a clearance becomes easy to be made between them. And absorption of the electrolytic solution with an electrode plate becomes easy to take place, and the life of a cell becomes short.

[0048] The class of fiber of the nonwoven fabric of this invention should not be determined by the application, and is not limited especially. In using the nonwoven fabric of this invention for a battery separator, in order to use the alkaline electrolytic solution, the fiber of the polyamide or polyolefine system which is excellent in alkali resistance is desirable. There are especially few bad influences to cell nature, and the polypropylene or polyethylene which is excellent in oxidation resistance is suitable.

[0049] Although the path of the fiber of the nonwoven fabric of this invention should not be determined by the application, either and limited especially, in the nonwoven fabric used for a filter, a battery separator, etc., it is desirable that it is 0.5-30 micrometers. [as well as an above-mentioned class] If too not much thick, exfoliation of a porous layer increases and it is not desirable. When using the nonwoven fabric of this invention for a battery separator, it is desirable that the value is 1-20 micrometers. It is 3-15 micrometers more desirably. When the path of fiber is thinner than 1 micrometer, the hole of a battery separator becomes small too much, and gas permeability worsens. On the contrary, when thicker than 20 micrometers, the specific surface area of a battery separator becomes small, and becomes inadequate [the electrolytic-solution holdout of a battery separator]. gas permeability -- Flagyl -- 3-100ml/(cm2ands) is desirable at the

value measured according to law (JIS L 1096), and 5-60ml/(cm²ands) is more desirable.

[0050] When you need a hydrophilic function, the nonwoven fabric equipped with the porous layer formed by the particle of a hydrophilic property is suitable. However, when a fiber front face is hydrophobicity like a polyolefin fiber and a hydrophilic property needs to be raised further, it is desirable to carry out hydrophilization processing of the front face of fiber. Even if a porous layer exfoliates from a fiber front face by carrying out hydrophilization processing of the fiber front face before making a porous layer form, the front face of the fiber by which hydrophilization was carried out will appear, and the fall of a hydrophilic property can be pressed down to the minimum. Well-known approaches, such as corona discharge and sulfonation processing, can be used for this hydrophilization processing. Especially when using the nonwoven fabric of this invention for a battery separator, electrolytic-solution holdout improves, and even after a porous layer exfoliates, electrolytic-solution holdout can be maintained highly. Furthermore, when hydrophilization processing of the fiber front face is carried out, it is checked that omission of the porous layer by external force stop being able to happen easily.

[0051] Although especially the manufacture approach of the nonwoven fabric of this invention is not limited, its following approaches are desirable. First, the secondary floc of the inorganic oxide particle of the diameter of 1-100nm is mixed in water, organic solvents, or these compatible liquid, and the rough dispersion liquid of secondary floc are manufactured. Here, although coarse grinding of the secondary floc may be carried out before being mixed in a solvent, and coarse grinding may be carried out with a stirrer after mixing, the direction by which coarse grinding is carried out in a solvent has particle diameter more desirable [the floc] from being easy to become homogeneity. Then, using wet grinding mills, such as a micro bead mill, by adding a mechanical shock in a solvent, it pulverizes so that the 70% or more may be set to 10-800nm. Moreover, it is suitable that the 70% or more is 10-500nm, and it is desirable for 60 more% or more to be 10-200nm. After pulverizing, when there is much secondary floc with large particle diameter, the stability of dispersion liquid is bad, formation of a porous layer becomes difficult, and omission of the particle from a porous layer increase.

[0052] As for the solvent of dispersion liquid, it is desirable that it is the compatible liquid of water, an organic solvent, or a water and an organic solvent. Although it is not limited since the rate of water and the class of organic solvent in this compatible liquid change with the inorganic oxide particle to be used or quality of the materials of fiber to be used, it is required for there to be fiber, and the both sides and compatibility of a particle. Moreover, it is desirable that it is the solvent which is easy to evaporate in the ambient atmosphere of the process in which these solvents fix an oxide particle to a fiber front face, dry them, and a porous layer is made to form. Specifically, it is suitable that it is the compatible liquid of an alcoholic system organic solvent or an alcoholic system organic solvent, and water.

[0053] Moreover, when the front face of fiber is hydrophobicity, it is desirable that it is the compatible liquid of an alcoholic system organic solvent or an alcoholic system organic solvent, and water, and the rate of the water of compatible liquid has 0 - 80 desirable % of the weight. Ethanol, 2-propanol, etc. are suitable for alcohol. If the rate of water becomes not much high, in order for the compatibility in a fiber front face to worsen and to fix a particle to a fiber front face, a surfactant or an organic binder is not needed and desirable. the case where it receives and is a hydrophilic property like a glass fiber or a polyamide fiber -- water -- although it is good, it is more desirable that it is the same solvent as the time of hydrophobicity [ease / productivity, such as a desiccation process, or / of formation of a porous layer].

[0054] Next, these dispersion liquid are applied on the surface of fiber. Although especially the method of application is not limited and a blasting method or a dipping method can be used for it, points, such as the homogeneity of a porous layer and an environment of a spreading process, to its dipping method is more desirable. Especially the particle concentration of these dispersion liquid is not limited, but is adjusted according to the need thickness of a porous layer, the diameter of fiber of a nonwoven fabric, etc. Although the above-mentioned approach may be used for thickness adjustment of a porous layer, it may be adjusted by the count of spreading of dispersion liquid. The concentration generally used is 1 - 200 g/L. Since the porous layer formed on the surface of fiber by one spreading becomes thin too much when this concentration is lower than 1 g/L, spreading must be repeated repeatedly. Although it is based also on the diameter of fiber of a nonwoven fabric on the contrary when higher than 200 g/L, the partial shade of a porous layer becomes remarkable and a porous layer becomes that it is hard to be formed in homogeneity. Moreover, in this case, since a particle packs the clearance between fiber, it is not so desirable. When using it for a battery separator, 1 - 100 g/L, and further 1 - 60 g/L extent are desirable.

[0055] Furthermore, the nonwoven fabric to which dispersion liquid were made to adhere is dried, a solvent is removed, a particle is gathered on the surface of fiber, and a porous layer is made to form. Fiber may be

organic fiber, or may be an inorganic fiber, and is not limited especially. A porous layer is formed by applying dispersion liquid to base materials, for example, the sheet, or plates other than a nonwoven fabric etc., and exfoliation and omission of a particle occur also in slight external force.

[0056] The porous layer formed as mentioned above is well fixed to a fiber front face, and even if it performs ultrasonic cleaning, it hardly exfoliates. Thus, it is considered to be because for change on the front face of a particle in the mechanochemical effectiveness at the time of pulverizing in a solvent, secondary condensation of the inorganic oxide particle in a desiccation forming process, etc. to have compounded the inorganic oxide particle in dispersion liquid, and the electrostatic effectiveness in the both sides on the front face of fiber and an inorganic oxide particle that it can be established on the surface of fiber, without a particle using a binder.

[0057] Moreover, the hydrophilization of the fiber front face of a nonwoven fabric can be carried out to the nonwoven fabric of this invention manufactured using the inorganic oxide particle containing anatase mold titanium oxide by irradiating ultraviolet rays with a wavelength of 400nm or less. This is because titanium oxide discovers a photocatalyst operation and reforms a fiber front face. Moreover, when the organic substance exists in the opening section inside a porous layer front face or a porous layer, decomposition removal of these can be carried out by UV irradiation. Therefore, when this nonwoven fabric is used for a battery separator, not only the improvement in electrolytic-solution holdout but the engine-performance recovery by disassembly of the adhesion organic substance can be expected.

[0058] Electrolytic-solution holdout of the alkali rechargeable battery which uses the nonwoven fabric of this invention as a battery separator can improve sharply, and it can prevent an exhaustion of the electrolytic solution in a separator. Moreover, the rise of internal resistance can be pressed down, the cycle life by charge and discharge is long, and a high charge-and-discharge property (cell capacitance characteristics at the time of carrying out charge and discharge by the high current) and an elevated-temperature charge-and-discharge property are good.

[0059] Especially the rechargeable battery using a separator equipped with the porous layer which consists of a particle of titanium oxide or a zirconium dioxide has a very good high charge-and-discharge property. Although the reason is not clear, it thinks as follows. Since titanium oxide or a zirconium dioxide is an inorganic oxide, it is because oxidative degradation is not carried out in the situation which requires a heavy load which passes a high current and a hydrophilic property can be maintained. Moreover, in the alkali electrolytic solution, a front face (interface with the electrolytic solution) is charged in minus, and the value of these oxides is also large. For this reason, it is thought that it is because whenever [ionic dissociation / of the alkali electrolytic solution] becomes large and ionic conductivity becomes large as a result.

[0060] The rechargeable battery using a separator equipped with the porous layer which consists of titanium oxide or a zirconium dioxide can discover the property effectively in a power tool, an electric vehicle, etc., when using it at the application and elevated temperature which need a high current.

[0061]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention still more concretely. First, in order to evaluate the property, a definition and measuring method of the evaluation criteria are shown below.

[0062] (Diameter of average fiber) It is the value which took a photograph of fiber by 1,000 times using the scanning electron microscope, measured 100 diameters of fiber of the arbitration in the photograph, and carried out the arithmetic average. In addition, a unit is μm .

[0063] (Eyes) It is the weight of the nonwoven fabric per two 1m, and a unit is g/m^2 . In addition, the nonwoven fabric was sampled two times 0.1m to arbitration, and it converted into 2 1m by doubling measured value ten.

[0064] (Thickness) Five places of the arbitration of a nonwoven fabric are measured by the micrometer, and the arithmetic average of the value is carried out. In addition, a unit is μm .

[0065] (Filling factor) It is the percentage of the value which broke apparent-density ρ computed from the eyes and thickness of a nonwoven fabric by the consistency ρ_0 of fiber. That is, it is filling factor = $\rho/\rho_0 \times 100$. It is shown that the rate that fiber occupies becomes high and the hole of the nonwoven fabric of this invention decreases, so that this value is high.

[0066] (Deposit efficiency) It is the percentage of the value which broke the weight w of the titanium oxide adhering to a nonwoven fabric, or a zirconium dioxide (an oxide is called hereafter) by weight of a nonwoven fabric. That is, it is deposit efficiency = $(\text{oxide weight } w)/(\text{battery separator weight}) \times 100$. In addition, the nonwoven fabric of this invention was sampled 0.1m² to arbitration, and was measured to it.

[0067] (Thickness of a porous layer) The nonwoven fabric of this invention was compressed by the pressure

of 100kg/cm², and the porous layer was made to exfoliate partially from fiber. The cross section of the porous layer which exfoliated was seen using the scanning electron microscope, and the thickness was measured. In addition, a unit is μm .

[0068] (Rate of omission) The nonwoven fabric of this invention was sampled to arbitration, weight a_1 was measured, this was dipped in the beaker containing ordinary temperature water, and it put into the ultrasonic-cleaning tub (SUMADE from Shibata science- 2 T) for 10 minutes. Then, this nonwoven fabric was taken out, it was made to dry and weight a_2 was measured. The weight difference at this time, i.e., $(a_1 - a_2)$, the percentage of the value broken by the oxide weight w , is a rate of omission. That is, it is rate of omission $= (a_1 - a_2) / w \times 100$. The porous layer is firmly established on the surface of fiber, and it is shown that endurance is high, so that this value is low.

[0069] (Specific surface area) It measured using the BET specific surface area measuring device (product made from can TASOBU QS-17 QUANTASORB) based on the low temperature gas adsorption process based on the B.E.T theory. In addition, krypton gas was used for adsorption gas. A unit is m^2/g .

[0070] (Porosity decreasing rate) The Flagyl mold tester is used and it is JIS. L It is the percentage of the value which measured the porosity b_1 of a nonwoven fabric, and the porosity b_2 of a nonwoven fabric, and divided the difference $(b_2 - b_1)$ by b_2 according to 1096. That is, it is permeability decreasing rate $= (b_2 - b_1) / b_2 \times 100$. It is shown that there is little blinding by formation of a porous layer, and the gas permeability of a nonwoven fabric is high, so that this value is small.

[0071] (Natural electrolyte holding rate) It was immersed in the potassium-hydroxide KOH water solution for 3 minutes 30% of the weight, and the 100x100mm nonwoven fabric (weight c_1) was pulled up after that, and at the room temperature, it hung for 10 minutes, and was left, and the weight c_2 of a nonwoven fabric was measured. The percentage of the value which divided the amount of residuals of the KOH water solution at this time by c_1 is a natural electrolyte holding rate. That is, it is nature electrolyte holding rate $= (c_2 - c_1) / c_1 \times 100$. It is shown that the electrolytic-solution holdout of a battery separator is so high that this value is high.

[0072] (Sucking up electrolyte holding rate) The 70x70mm nonwoven fabric (weight d_1) was immersed in the KOH water solution for 3 minutes 30% of the weight, this nonwoven fabric was placed on 5A filter paper of a two-sheet pile, and 5A filter paper of a two-sheet pile was placed from on that. Furthermore, the 1kg load plate was placed on this, it was left for 1 minute, and the weight d_2 of a nonwoven fabric was measured. The percentage of the value broken by the KOH water-solution weight, d_1 [i.e., $(d_2 - d_1) / d_1$], which remains to a nonwoven fabric sucks up, and it is an electrolyte holding rate. That is, it sucks up and is electrolyte holding rate $= (d_2 - d_1) / d_1 \times 100$. It is shown that the electrolytic-solution holdout of a battery separator is so high that this value is high, and the electrolytic solution cannot be easily sucked up by expansion contraction of an electrode plate, either.

[0073] The polyethylene terephthalate fiber whose diameter of [example 1] fiber is 8 micrometers, and the sheath considered low-melt point point conversion polyethylene terephthalate and the sheath-core bicomponent fiber of the diameter of 15 micrometer with which a core part consists of polyethylene terephthalate as 50% : 50% of combination, and manufactured the thin nonwoven fabric by the paper-making method after this. Adhesion shaping of the two sheets of this thin nonwoven fabric was carried out in through and the thickness of 140 micrometers in piles at the calendering roll with a skin temperature of 115 degrees C, and the nonwoven fabric was obtained. This nonwoven fabric was eyes 60 g/m² and specific-surface-area 0.27m²/g.

[0074] titanium oxide (the product made from Degussa ----25 and the mean particle diameter of 21nm -- however, the 2nd order is condensed) was mixed into 2-propanol, it agitated for 10 minutes by 6,000 - 9,000r.p.m using the homogenizer (product made from Omni), and the dispersion liquid A of titanium oxide concentration 180 g/L were manufactured. And the mean particle diameter in these dispersion liquid A was measured with the centrifugation type particle-size-distribution measuring device (Shimadzu SA-CP3). Consequently, the mean particle diameter in dispersion liquid A was about 800nm, and 800nm or less was [500nm or less of the particle size distribution] 30 - 40% 50 to 60%.

[0075] The above-mentioned dispersion liquid A were made to pulverize further using a micro bead mill (product made from WAB). The conditions of pulverizing used the bead of a zirconium dioxide with a diameter of 1mm, and pulverized by making it rotate for 10 minutes with the peripheral velocity of 5-10m/second. The mean particle diameter at this time was about 120nm, and, for 1,000nm or less, 500nm or less was [200nm or less of those particle size distribution] 70 - 80% 80 to 90% 90 to 95%. 2-propanol was further added to these dispersion liquid, and the dispersion liquid B of titanium oxide concentration 20 g/L were obtained. These dispersion liquid B were put into the dipping tub, dipping of the above-mentioned

nonwoven fabric was carried out within 30 minutes after that, and titanium oxide was made to adhere on the surface of fiber. And the nonwoven fabric to which titanium oxide was fixed on the surface of fiber was manufactured by making it dry in ordinary temperature.

[0076] When the fiber front face of this nonwoven fabric was observed by 1,000 to 50,000 times using the scanning electron microscope, a porous layer which covers all the front faces of fiber was similarly formed about two kinds of fiber from which the diameter of fiber differs. The deposit efficiency of the titanium oxide particle of this nonwoven fabric was 6%, and specific-surface-area 1.3m²/g and the rate of omission were 2.3%.

[0077] The example which made the nonwoven fabric of this invention the battery separator is shown in examples 2-11 and the examples 2-5 of a comparison.

[0078] [Example 2] The nonwoven fabric used as the frame of a battery separator is manufactured first. Polypropylene fabricated the thin nonwoven fabric by the core part polymer by the paper-making method using the sheath-core bicomponent fiber of the diameter of 12 micrometer whose polyethylene is a sheath polymer. Adhesion shaping of the two sheets of this thin nonwoven fabric was carried out in through and the thickness of 150 micrometers in piles at the calendering roll with a skin temperature of 120 degrees C, and the nonwoven fabric was obtained. Next, dispersion liquid A and dispersion liquid B were produced like the example 1, titanium oxide was fixed on the surface of fiber by the same approach as an example 1, and the battery separator was manufactured.

[0079] As a result of observing the battery separator manufactured by the above approach using a scanning electron microscope like an example 1, the porous layer was formed so that all the front faces of fiber might be covered. In addition, the simplified schematic of the scanning electron microscope photograph of this battery separator is shown in drawing 1.

[0080] This battery separator was eyes 55 g/m², 40% [of filling factors], deposit efficiency [of 5 % of the weight], thickness [of a porous layer / of 0.1 micrometers], and specific-surface-area 1.8m²/g. Moreover, 0.9% of rates of omission, 7% of permeability decreasing rates, and 167% of natural electrolyte holding rates, the property of a battery separator was sucked up and was 16% of electrolyte holding rates.

[0081] [Example 3] - [an example 7]

In the example 2, only the count of dipping was changed and the battery separator was manufactured. Therefore, in proportion to the count of dipping, as for the battery separator of each example, deposit efficiency becomes high. The battery separator of each example is shown in the following table 1.

[0082] [An example 8] and [an example 9]

The battery separator obtained in the example 4 and the example 6 was put on the location of 40mm from the ultraviolet ray lamp (NEC black light 20 mold), and ultraviolet rays were irradiated for 40 minutes. The battery separator of an example 8 and an example 9 is shown in the following table 1.

[0083] After irradiating ultraviolet rays by the same approach as an example 8 and carrying out hydrophilization of the front face of fiber to the battery separator of the [example 10] example 2, dipping was further carried out by dispersion liquid B, and the battery separator of 22 % of the weight of deposit efficiency was obtained. This battery separator is shown in the following table 1.

[0084] The simple closed mold cell for evaluation was manufactured using the battery separator of the [example 11] example 10. The simplified schematic of the cross section of this cell is shown in drawing 6. The manufacture approach of a cell is as follows. First, little addition of the thickener was carried out and it considered as the shape of a paste at the nickel hydroxide powder which coated oxy-cobalt hydroxide as electric conduction material. After making foaming nickel fill up with and dry this paste, press forming was carried out by 5,000kg/cm², and it considered as the positive electrode 32. Moreover, little addition of the thickener was carried out and it was made the misch metal alloy which added nickel powder as an electric conduction adjuvant at the shape of a paste. The rest manufactured the negative electrode 34 like the case of a positive electrode. This positive electrode and a negative electrode were cut in 3cmx4cm size, and it considered as the electrode for a trial.

[0085] Next, one battery separator 33 was put among these positive/negative two electrodes 32 and 34. After adding 1g of 30% of the weight of caustic potash water solutions to a battery separator as the electrolytic solution, these two electrodes were put between the front face with the SUS containers 38 and 39 which performed nickel plating. In the negative electrode, the lower SUS container 39 and the positive electrode took electric conduction with the up SUS container 38 and the nickel plate 31, and it insulated by the Teflon packing 35 between the vertical SUS containers 38 and 39. The bolt 40 fastened this to the constant pressure, and it considered as the simple closed mold cell. This cell is approximated with the operating condition of the separator of an actual alkali rechargeable battery. Moreover, negative-electrode capacity

was made into twice [about] to positive-electrode capacity.

[0086] The charge-and-discharge test was performed using the constant current charging and discharging device about this cell. In any case, charge charged to 120% of cell capacity by charging rate 0.25C (current value which fills cell capacity in 4 hours). Discharge changed the discharge rate with 0.25C (current value which emits capacity in 4 hours), 0.5C (these 2 hours), and 1.0C (this 1 hour), and discharged. Discharge capacity was based on the value when considering as discharge termination by cell voltage 0.8V. Here, a charging rate or a discharge rate is the inverse number of time amount (h) required to perfect-charge or perfect discharge the capacity of a cell, and a unit is expressed with C. For example, it is 0.5C when discharging all the capacity that a cell has in 2 hours. -- 10 cycle charge and discharge were first performed for the manufactured simple closed mold cell by 0.25C. Consequently, it checked that the utilization factor of a positive electrode was about 100%, and was the cell which can be evaluated. Then, the discharge rate was changed with 0.25C, 0.5C, and 1.0C, and it asked for the maintenance factor of the discharge capacity in high rate discharge. 0. The capacity maintenance factor of 0.5C and 1.0C when making the capacity maintenance factor of 25C into 100% is shown in Table 2.

[0087] Three nonwoven fabrics with a through and a thickness of 200 micrometers were obtained for the thin nonwoven fabric used in the [example 12] example 2 to the calendering roll with a skin temperature of 120 degrees C in piles. Next, using the dispersion liquid B of an example 1, titanium oxide was fixed on the surface of fiber, and the nonwoven fabric equipped with a porous layer was manufactured. Eyes 70 g/m², 6 % of the weight of deposit efficiency, and the rate of omission of this nonwoven fabric were 1.2%. After dropping 0.2ml (0.1 % of the weight) of water solutions of Rhodamine-6G at this nonwoven fabric and coloring it, ultraviolet rays were irradiated for 30 minutes. The reinforcement of these ultraviolet rays was 1 mW/cm² in 365nm wavelength. After [of an exposure] 30 minutes, when checked visually, the red of Rhodamine-6G disappeared.

[0088] The polypropylene sheet with a [example 1 of comparison] thickness of 1mm and the glass plate were used as the base material, dipping of these was carried out to the dispersion liquid B of an example 1, the solvent was removed, and titanium oxide was fixed to the base material front face. When the front face of these base materials was observed using the scanning electron microscope like the example 1, the uneven porous layer was formed. The deposit efficiency of this titanium oxide particle was 0.08% in 0.13% and a glass plate with the polypropylene sheet, and the rates of omission were 51% and 47%, respectively.

[0089] By the same approach as the [example 2 of comparison] example 2, eyes 64 g/m² and a nonwoven fabric with a thickness of 150 micrometers were manufactured. The surfactant was made to adhere to this nonwoven fabric 0.7% of the weight, and the following sulfonation processings were performed. That is, the nonwoven fabric was made immersed for 10 minutes into the tub which kept the oleum of 15% of concentration at 40 degrees C, sequential immersion was carried out continuously at the dilute sulfuric acid with low concentration, and it rinsed at the end, and was made to dry at 40 degrees C. This battery separator is shown in the following table 1.

[0090] 2-propanol was added to [example 3 of comparison] dispersion liquid A, it diluted further, and the dispersion liquid C of titanium oxide concentration 20 g/L were manufactured. The nonwoven fabric was manufactured by the same approach as an example 1, by dispersion liquid C, dipping is carried out, stoving was carried out, and titanium oxide was fixed on the surface of fiber. Furthermore, UV irradiation was performed to this nonwoven fabric for 40 minutes by the same approach as an example 8. This battery separator is shown in the following table 1. In addition, when this battery separator was observed using the scanning electron microscope, titanium oxide was unevenly distributed on the surface of fiber, and the porous layer was not formed. The simplified schematic of this scanning electron microscope photograph is shown in drawing 4.

[0091] In the [example 4 of comparison] example 2, dispersion liquid B were changed into dispersion liquid C, and the battery separator was manufactured. When this battery separator was observed with a scanning electron microscope, it came to form the porous layer. This battery separator is shown in the following table 1.

[0092] The battery separator of the example 2 of the [example 5 of comparison] comparison was used, and the same simple closed mold cell as an example 11 was manufactured. The trial same on this cell as an example 11 was performed, and the high charge-and-discharge property was evaluated. Capacity of the 0.25C discharge which performed this evaluation result in the example 11 is made into 100%, and the capacity factor to it shows to Table 2.

[0093] The [example [of a comparison] 6] synthetic-rubber system adhesives: 1521 (product made from a three em) was diluted with toluene, and the diluent was added to dispersion liquid B. Dipping of the same

thing as the nonwoven fabric manufactured in the example 12 was carried out to these dispersion liquid, the titanium oxide particle was pasted up on the fiber front face, and the nonwoven fabric was obtained. 0.6% of the weight of synthetic-rubber system adhesives had adhered to this nonwoven fabric. Although this nonwoven fabric was not different from the nonwoven fabric of an example 12 about eyes and deposit efficiency, the rate of omission of a titanium oxide particle was 0%. Like the example 12, after dropping the water solution of Rhodamine-6G and coloring, same UV irradiation was performed. After the UV irradiation for 30 minutes, when observed visually, although red became thin, it was extent which can be checked clearly. Furthermore, although UV irradiation was performed for 120 minutes, red did not disappear completely.

[0094]

[Table 1]

===== Eyes Separator Restoration Adhesion Porosity Omission
Permeability Nature It sucks up. Thickness Rate Rate Bed depth Rate Decreasing rate Electrolyte holding
rate Electrolyte holding rate g/m2 mum % % mum % % % % ----- Example 2 55
150 40 5 0.1 0.9 7 167 16 example 3 58 151 42 7 0.3 1.5 13 171 27 example 4 61 155 43 13 0.7 3.6 22 175
28 example 5 64 157 45 17 0.9 2.7 25 181 29 example 6 66 154 47 231.1 3.228 17031 examples 7 69 153
50 26 1.6 2.9 32 169 41 examples 8 61 15543 13 0.8 3.3 22175 32 examples 9 66 154 47 23 1.2 3.1 28 181
34 examples 10 65 152 47 22 1.2 1.5 27 175 32 ----- Example 2 of a comparison
64 150 47 - - - Example 3 of 13212 comparisons 53 151 46 5 - 13 21 140 Example 4 of 12 comparisons 53
150 39 5 - 14 21 0 0 ===== [0095]

[Table 2]

===== A discharge rate An example 11 The example 5 of a comparison -
----- 0.25C 100% 97% 0.5 C 92% 79% 1.0 C 83% 68%

===== [0096] By comparing an example 1 with the example 1 of a comparison shows that a big difference is in the fixing force of a porous layer with the configuration of a base material. That is, since there are very few rates of omission of a titanium oxide particle when the base material consists of fiber, fibrous is considered to be the configuration which raises the fixing force of a porous layer.

[0097] The same dispersion liquid B as the same nonwoven fabric are used for examples 2-7, and they change only deposit efficiency. Although a natural electrolyte holding rate seldom changes as deposit efficiency increases from this result, it turns out that it sucks up and an electrolyte holding rate increases. Therefore, it turns out that the electrolytic solution cannot be easily sucked up from Ho of a battery separator with high deposit efficiency by expansion contraction of the plate at the time of charge and discharge, either.

[0098] The example 2 of a comparison is the conventional battery separator by which sulfonation processing was carried out, and the example 3 of a comparison is the battery separator of JP,9-59403,A. By comparing examples 2-10 with the examples 2 and 3 of a comparison shows that the battery separator of this invention is excellent in electrolytic-solution holdout.

[0099] Moreover, the rate of omission of titanium oxide is about 3%, and it turns out that examples 2-10 are very few compared with the examples 3 and 4 of a comparison. Since it exists so that a titanium oxide particle may cover the whole fiber surface, and the particle condensed the 2nd order and was more firmly established on fiber, this is considered.

[0100] When the grain size of titanium oxide becomes larger than the range of claim 11 by comparing an example 2 with the examples 3 and 4 of a comparison, it turns out that a porous layer becomes is hard to be formed in a fiber front face.

[0101] By comparing an example 2 with the examples 3 and 4 of a comparison shows that a permeability decreasing rate becomes about 1/3 by [with the same deposit efficiency] forming a porous layer but. This is considered for the secondary floc of titanium oxide to take up the hole of a battery separator.

[0102] By irradiating ultraviolet rays shows that a battery separator sucks up and an electrolyte holding rate becomes high by comparing examples 4 and 6 with examples 8 and 9. Hydrophilization of the front face of fiber is carried out, and since decomposition removal of the organic solvent which adhered to the titanium oxide particle front face further was carried out, this is considered.

[0103] By comparing an example 9 with an example 10 shows that the rate of omission is reduced by carrying out direct hydrophilization of the front face of fiber. After a porous layer is formed, UV irradiation of the example 10 is carried out, but since the thickness of a porous layer is thin, it can carry out hydrophilization of the fiber front face.

[0104] Compared with the cell by which Ho of the cell which used the separator of an example 10 used the separator of the example 2 of a comparison which is elegance conventionally, by comparing an example 11 with the example 5 of a comparison shows that the capacity maintenance factor is high, so that a discharge rate becomes high. Thus, extremely, the cell which used the separator which has a porous layer has a good high charge-and-discharge property, and fits especially the application that needs a high current.

[0105] Although the nonwoven fabric manufactured in the example 12 by comparing an example 12 with the example 6 of a comparison has the somewhat high rate of omission of a particle compared with the nonwoven fabric of the example 6 of a comparison, on the other hand, it is understood that the decomposition capacity of the coloring matter by UV irradiation is very high. By this comparison, effect of [at the time of using a binder for formation of a porous layer] can be clarified. That is, it is possible that the difference of an example 12 and the example 6 of a comparison is a difference by existence of a binder as it is. Although the result which is not desirable is looked at by the nonwoven fabric of an example 12 about the rate of omission among these differences, the absolute value does not become a problem practically low. However, about the decomposition capacity of the coloring matter by UV irradiation, the nonwoven fabric of an example 12 is clearly excellent compared with the nonwoven fabric of the example 6 of a comparison. This is considered to be the effect under which the front face of a particle was covered with use of a binder. Therefore, the nonwoven fabric in which the porous layer was made to form without using a binder demonstrates the effectiveness excellent in sterilization, antibacterial, the deodorization effectiveness, etc., when a photocatalyst operation etc. can be demonstrated effectively, for example, is used as a filter.

[0106]

[Effect of the Invention] Since it has the porous layer formed of the set of a particle on the surface of fiber according to the nonwoven fabric of invention according to claim 1, specific surface area of a porous layer can be enlarged extremely, and the function in which a particle has can be made to fully discover. When using it for a filter etc., a touch area with an ambient atmosphere can be enlarged, and ventilation resistance can be reduced. Moreover, when using it as a battery separator, since the electrolytic solution is held in the opening between particles, electrolytic-solution holdout can be raised.

[0107] According to the nonwoven fabric of invention according to claim 2, since specific surface area is 0.5-50m²/g, when using it for a filter in addition to an effect of the invention according to claim 1, the amount of adsorption of the organic substance can be raised. Moreover, when using it for a battery separator, electrolytic-solution holdout and gas permeability can be reconciled at a high dimension.

[0108] According to the nonwoven fabric of invention according to claim 3, since a porous layer consists of a particle of an inorganic oxide in addition to an effect of the invention according to claim 1 or 2, a hydrophilic property can obtain the nonwoven fabric with which a porous layer is formed easily highly.

[0109] According to the nonwoven fabric of invention according to claim 4, since a porous layer consists of titanium oxide, a zirconium dioxide, or a particle of these mixing in addition to an effect of the invention according to claim 3, it is strong in an alkaline ambient atmosphere, and a nonwoven fabric with high endurance can be obtained easily. When using this nonwoven fabric for a battery separator, high electrolytic-solution holdout is acquired from the electrolytic solution and compatibility being good.

[0110] According to the nonwoven fabric of invention according to claim 5, in addition to an effect of the invention given in any 1 term of claims 1-4, since the path of a particle is 1-100nm and the thickness of a porous layer is 1/4 or less [of 10nm or more and the diameter of fiber], there are little omission and exfoliation of a particle, they are homogeneous, and can obtain a porous layer with high endurance. Moreover, sufficient opening can be made to form.

[0111] According to the nonwoven fabric of invention according to claim 6, in addition to an effect of the invention given in any 1 term of claims 1-5, since the rate of weight of a porous layer is 1 - 50 % of the weight, the porous layer which fully discovers the function which a particle originally has can be obtained.

[0112] According to the nonwoven fabric of invention according to claim 7, in addition to an effect of the invention given in any 1 term of claims 1-6, since the pitch diameter of fiber is 1-30 micrometers, a porous layer is formed uniformly and easily and can lessen exfoliation and omission of a particle. The battery separator using this nonwoven fabric has the good balance of electrolytic-solution holdout and gas permeability.

[0113] According to the nonwoven fabric of invention according to claim 8, in addition to an effect of the invention given in any 1 term of claims 1-7, since fiber is a polyamide fiber or a polyolefin fiber, textiles strong against an alkaline ambient atmosphere can be obtained. The battery separator using this nonwoven fabric shows high endurance to the electrolytic solution.

[0114] According to the nonwoven fabric of invention according to claim 9, since the front face of fiber has

a hydrophilic group in any 1 term of claims 1-8 in addition to the effect of the invention of a publication, even if a porous layer exfoliates from a fiber front face, the front face of the fiber by which hydrophilization was carried out will appear, and the fall of a hydrophilic property can be pressed down to the minimum. Especially when it is used for a battery separator, electrolytic-solution holdout improves, and even after a porous layer exfoliates, electrolytic-solution holdout can be maintained highly.

[0115] According to the nonwoven fabric of invention according to claim 10, since the nonwoven fabric of a publication is used for any 1 term of claims 1-9 as a battery separator, a life is long and a charge-and-discharge property can obtain a very good alkali rechargeable battery.

[0116] According to the manufacture approach of the nonwoven fabric invention according to claim 11, the particle of the inorganic oxide of the diameter of 1-100nm, By manufacturing the dispersion liquid to which those 70% or more makes a solute secondary floc of said particle which is a diameter of 10-800nm, and uses the compatible liquid of water, an organic solvent, or a water and an organic solvent as a solvent, making these dispersion liquid adhere, and making it dry Since a porous layer is made to form in a fiber front face, an inorganic oxide particle adheres equally on the surface of fiber, and cannot drop out easily, and the nonwoven fabric which discovers the function effectively can be manufactured easily.

[0117] According to the manufacture approach of the nonwoven fabric invention according to claim 12, in addition to an effect of the invention according to claim 11, a solute is pulverized by the mechanical shock in a solvent, since 70% or more is 10-500nm and 60 more% or more is 10-200nm, formation of increase and a porous layer becomes still easier, and, as for the particle diameter of the solute, the stability of dispersion liquid can obtain a nonwoven fabric with still few omission of a particle.

[0118] According to the manufacture approach of the nonwoven fabric invention according to claim 13, in addition to an effect of the invention according to claim 11 or 12, since a solvent is the compatible liquid of an alcoholic system organic solvent or an alcoholic system organic solvent, and water, removal of a solvent can become easy and the productivity of a nonwoven fabric can be raised. Moreover, stabilization of dispersion liquid and the condition of a porous layer can be raised further.

[0119] According to the manufacture approach of the nonwoven fabric invention according to claim 14, to the nonwoven fabric equipped with the porous layer which contains anatase mold titanium oxide in any 1 term of claims 11-13 in addition to the effect of the invention of a publication, since wavelength irradiates the ultraviolet rays which are 400nm or less, the front face of fiber can manufacture the nonwoven fabric equipped with the hydrophilic group easily. Moreover, since the organic substance adhering to a porous layer is disassembled, a cleaning effect can also be acquired.

[Translation done.]

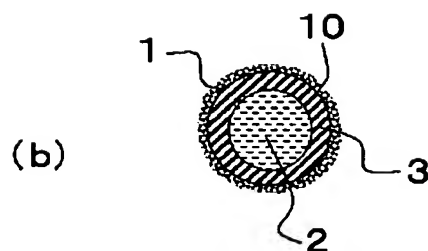
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

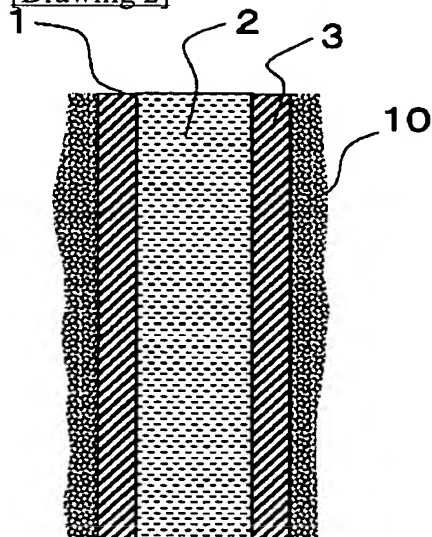
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

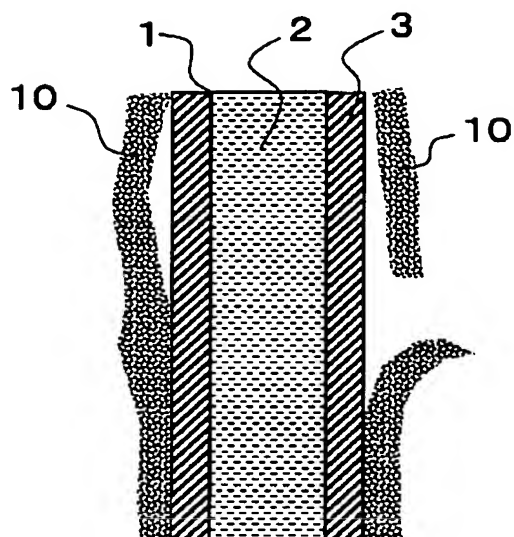
[Drawing 1]



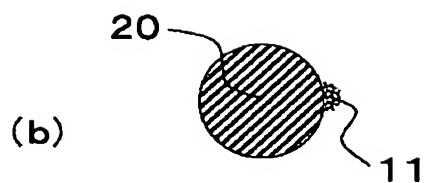
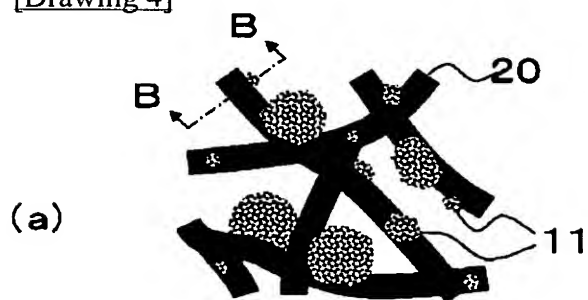
[Drawing 2]



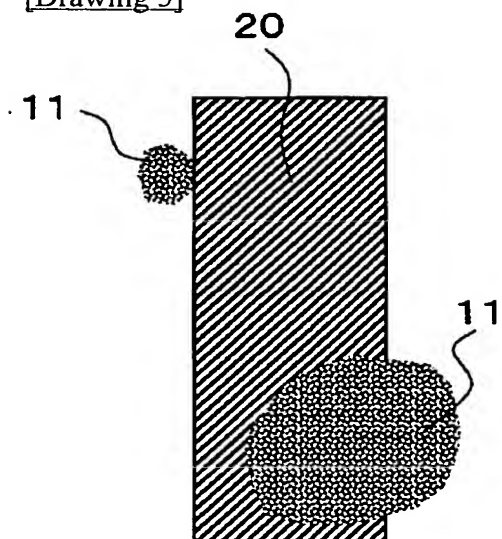
[Drawing 3]



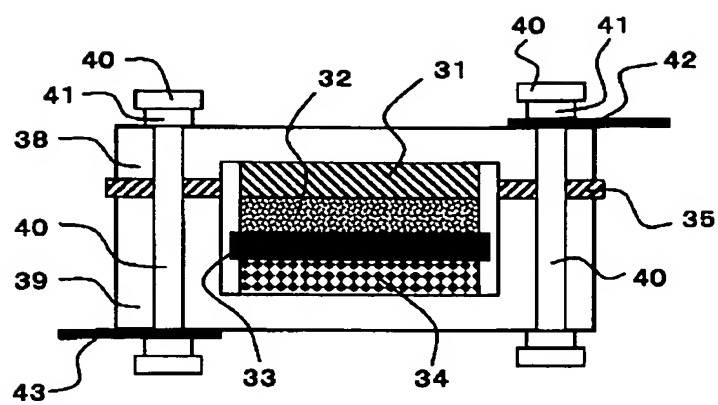
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.